

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS, fortgesetzt von RICHARD LORENZ

Unter Mitwirkung von

A. BENRATH-Aachen, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, A. CLASSEN-Aachen, W. EITEL-Berlin-Dahlem, FRANZ FISCHER-Mülheim-Ruhr, F. HABER-Berlin-Dahlem, J. A. HEDVALL-Göteborg, G. VON HEVESY-Freiburg i. B., K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, G. F. HÜTTIG-Prag, F. M. JAEGER-Groningen, E. JANECKE-Heidelberg, A. KLEMENC-Wien, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, J. MEYER-Breslau, W. NERNST-Berlin, B. NEUMANN-Breslau, I. u. W. NODDACK-Berlin-Charlottenburg, FR. PANETH-Königsberg i. Pr., P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W., R. SCHWARZ-Frankfurt a. M., A. SIEVERTS-Jena, A. STOCK-Karlsruhe i. B., A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Heidelberg, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-Danzig-Langfuhr, E. WEDEKIND-Hann.-Münden, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt

herausgegeben von

G. Tammann
Göttingen

und

Wilhelm Biltz
Hannover und Göttingen



LEIPZIG - VERLAG VON LEOPOLD VOSS

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Hefen von verschiedenem Umfang. 4 Hefte bilden stets einen Band. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 20.—

Porto: Inland Rm. —.60, Ausland Rm. —.80

Ausgegeben am 4. November 1932

I n h a l t

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufs bei der Redaktion beigelegt

	Seite
F. REIFF-Marburg a. d. Lahn: Saure Eigenschaften von Metallsalzhydraten. Mit 6 Figuren im Text. (12. August 1932.)	321
ALFONS KLEMENC und OTTO BANKOWSKI-Wien: Die Eigenschaften flüchtiger Hydride. II. Gewinnung von reinem Schwefelwasserstoff, Tensionen und Dichten. (Das Atomgewicht des Schwefels.) Mit 3 Figuren im Text. (30. Juli 1932.)	348
H. HAGEN und A. SIEVERTS-Jena: Über eine Farbreaktion zwischen Rheniumheptoxyd und Wasserstoffperoxyd und über Rheniumperoxyd. (18. August 1932.)	367
H. v. WARTENBERG und E. PROPHET-Danzig: Schmelzdiagramme höchstfeuerfester Oxyde. V. Systeme mit MgO. Mit 8 Figuren im Text. (14. August 1932)	369
H. v. WARTENBERG und H. J. REUSCH-Danzig: Schmelzdiagramme höchstfeuerfester Oxyde. VI. Berichtigung. Mit 4 Figuren im Text. (14. August 1932.)	380
O. HASSEL und H. KRINGSTAD-Oslo: Bemerkungen über saure Fluoride von Thallium und Ammonium sowie Mischkristalle derselben. (13. August 1932.)	382
W. LANGE-Berlin: Zur Existenz des Phosphorhexafluorid-Ions. Mit einer Figur im Text. (16. September 1932.)	387
PRIYADABANJAN RÂY-Calcutta (Indien): Substituierte komplexe Cyano-Kobaltate. I. μ -Sulfito-Dekacyano-Hexakalium-Dikobaltat. (26. August 1932.)	392
A. THIEL und G. COCH-Marburg a. d. L.: Beiträge zur systematischen Indikatorenkunde. 19. Mitteilung. Über Wesen und Bedeutung des „Wasserstoffeffekts“. (14. September 1932.)	397
P. CLAUSING-Eindhoven (Holland): Über den elektrischen Widerstand des Titan- und Zirkonnitrides und einen neuen Widerstandseffekt. Mit 9 Figuren im Text. (17. September 1932.)	401
WILHELM PRANDTL-München: Über die Trennung von Hafnium und Zirkonium. 1. Mitteilung. (8. September 1932.)	420

Die Liste der bei der Redaktion eingegangenen Arbeiten:

- P. A. THIESSEN und J. HEUMANN: Vergleich der aus Schmelze und Lösung gewonnenen intermetallischen Verbindung AuCd_3 . (11. Oktober 1932.)
- G. TAMMANN und H. J. ROCHA: Entwickelt sich Ammoniak beim Gefrieren von Meerwasser? (13. Oktober 1932.)
- F. FOERSTER† und O. SCHMITT: Beiträge zur Kenntnis der schwefligen Säure und ihrer Salze. XI. Über die Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Kaliumbisulfitlösung. (15. Oktober 1932.)
- K. LESCHEWSKI und H. MÖLLER: Die Bedeutung des Alkalis im blauen Ultramarin. (16. Oktober 1932.)

(Fortsetzung auf Seite 3 des Umschlags)

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 208, Heft 4

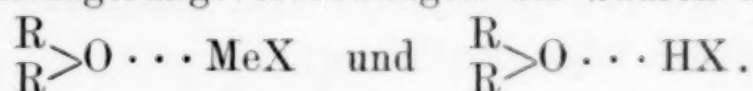
November 1932

Saure Eigenschaften von Metallsalzhydraten

Von F. REIFF

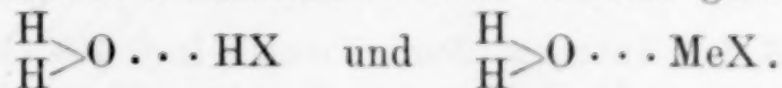
Mit 6 Figuren im Text

Eine große Anzahl von Metall- und Nichtmetallhaloiden besitzt die Fähigkeit, sich mit Äther zu wohldefinierten Molekülverbindungen zu vereinigen, die man als „Ätherate“ bezeichnet. In diesen Verbindungen ist nach A. WERNER¹⁾ das Metallatom der Metallhaloide durch Nebenvalenz an das Sauerstoffatom des Äthers gebunden. Sie gehören daher zu der Klasse der Oxoniumverbindungen und entsprechen in ihrem Aufbau völlig den zuerst von I. N. COLLIE und TH. TICKLE²⁾, später von A. v. BAEYER und V. VILLIGER³⁾ eingehend untersuchten Anlagerungsverbindungen der Säuren an Äther.



Durch die Anlagerung der polar gebauten bzw. leicht polarisierbaren Haloide wird das Äthermolekül in den Ätheraten weitgehend deformiert. Diese Deformation äußert sich in einer Lockerung der Bindung zwischen Alkylrest und Sauerstoffatom, so daß die Reaktionsfähigkeit der Äther, die sonst sehr gering ist, durch die Komplexbildung beträchtlich erhöht wird, wie dies vor kurzem E. WIBERG⁴⁾ an dem Beispiel des Bortrichloridätherats eingehend beschrieben hat.

Nach A. WERNER sind die Metallsalzhydrate als die „anorganischen Repräsentanten der Oxoniumverbindungen“ aufzufassen. Den Anlagerungsverbindungen der Säuren an die Äther entsprechen die Hydroxoniumsalze der Säuren und den Metallsalzätheraten die Metallsalzhydrate, in denen das Metallatom des Metallsalzes durch Nebenvalenz an das Sauerstoffatom des Wassers gebunden ist:



¹⁾ A. WERNER, Lieb. Ann. **322** (1902), 296.

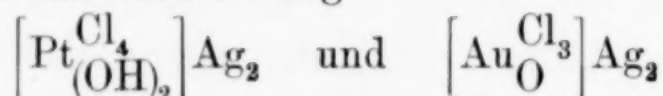
²⁾ I. N. COLLIE u. TH. TICKLE, Journ. chem. Soc. **75** (1899), 710.

³⁾ A. v. BAEYER u. V. VILLIGER, Ber. **34** (1901), 2679 u. 3612.

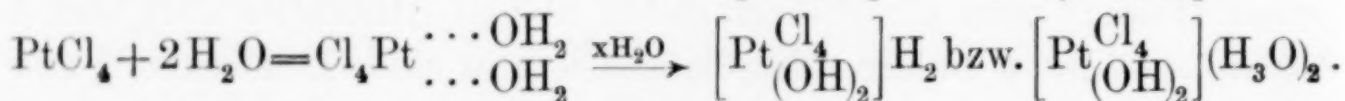
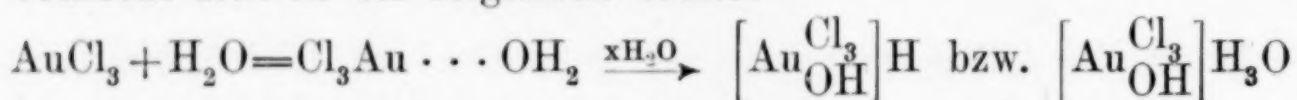
⁴⁾ E. WIBERG, Z. anorg. u. allg. Chemie **202** (1931), 22, ferner auch H. ULICH u. W. NESPITAL, Z. angew. Chemie **44** (1931), 750.

Man wird annehmen müssen, daß in diesen Hydraten das Wassermolekül in ähnlicher Weise deformiert wird, wie das Äthermolekül in den Ätheraten. Das Ergebnis der Deformation wird in diesem Falle in einer Lockerung der Bindung zwischen Sauerstoffatom und Wasserstoffatom¹⁾, also in einer Verringerung der Protonenaffinität des Sauerstoffatoms bestehen. Das ist in der Tat der Fall.

So ist bereits seit langem bekannt, daß die saure Reaktion der wäßrigen Lösungen von Platinchlorid und Goldchlorid auf die saure Natur der Hydrate dieser Metallhaloide zurückzuführen ist.²⁾ Die wäßrigen Lösungen dieser beiden Salze zeigen alle Eigenschaften starker Säuren. Sie röten Lackmuslösung und zersetzen Carbonate unter Entwicklung von Kohlendioxyd. Sie lassen sich mit Natronlauge scharf titrieren, und es ist auch gelungen, Silbersalze dieser Säuren von der Zusammensetzung



darzustellen. Ähnlich verhalten sich die Bromide und die Jodide. Die Umsetzung zwischen Goldchlorid bzw. Platinchlorid und Wasser vollzieht sich in der folgenden Weise:



A. WERNER³⁾ hat diejenigen Metallsalzhydrate, die in wäßriger Lösung Wasserstoffionen abspalten können, Aquosäuren genannt. Die Aquosäuren von Goldchlorid und Platinchlorid sind verhältnismäßig sehr beständig und existieren nach den Untersuchungen von F. KOHLRAUSCH auch noch in stark verdünnten wäßrigen Lösungen.⁴⁾ Während das Dihydrat des Platinchlorids nicht isoliert werden konnte, hat P. SCHÜTZENBERGER⁵⁾ gefunden, daß Platinchlorid mit Äthylalkohol eine Anlagerungsverbindung von der Zusammensetzung $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ bildet, die man als Alkoxosäure $\left[\text{Pt} \begin{smallmatrix} \text{Cl}_4 \\ (\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \end{smallmatrix} \right] \text{H}_2$ formulieren muß.

¹⁾ Vgl. auch J. J. THOMSON, Journ. Franklin-Inst. **195** (1923), 776.

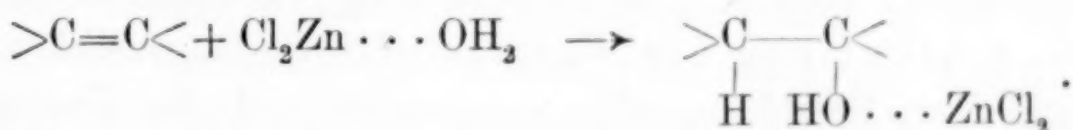
²⁾ W. HITTOFF u. H. SALKOWSKY, Z. phys. Chem. **28** (1899), 546; F. KOHLRAUSCH, Ann. Phys. **63** (1897), 423; Z. phys. Chem. **33** (1900), 257 und A. MIOLATI, Z. anorg. Chem. **22** (1900), 445.

³⁾ A. WERNER u. P. PFEIFFER, Neuere Anschauungen auf d. Gebiete d. anorg. Chemie, 5. Aufl. (1923), S. 255.

⁴⁾ F. KOHLRAUSCH, l. c.

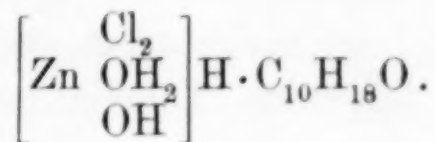
⁵⁾ P. SCHÜTZENBERGER, J. B. (1870), 388.

W. HITTORF¹⁾ hat bereits die Vermutung ausgesprochen, daß die Bildung von Aquosäuren nicht auf die Haloide der beiden Edelmetalle beschränkt ist. Vor einigen Jahren hat H. MEERWEIN²⁾ darauf hingewiesen, daß die konzentrierten Lösungen einer ganzen Reihe leichtlöslicher Metallhaloide stark sauer reagieren. Eingehend untersucht wurden zunächst die wäßrigen Lösungen von Zinkchlorid und Zinkbromid. Die konzentrierten Lösungen dieser Salze zeigen alle Eigenschaften starker Säuren. Aus Jodid-Jodatlösungen wird augenblicklich Jod abgeschieden. Die Inversion von Rohrzucker und die LANDOLT'sche Zeitreaktion³⁾ werden katalytisch beschleunigt. Cellulose und Eiweißverbindungen⁴⁾ werden durch konzentrierte Zinkchloridlösungen genau so, wie durch starke Säuren hydrolytisch gespalten. Die isolierten Hydrate des Zinkchlorids addieren sich in gleicher Weise, wie andere starke Säuren an die Doppelbindung ungesättigter Kohlenwasserstoffe:



Die entstehenden Anlagerungsprodukte haben die Eigenschaften von Estern starker Säuren.

Im Gegensatz zu den Lösungen von Goldchlorid und Platinchlorid sind aber nur die konzentrierten Lösungen dieser Zinksalze sauer und geben diese sauren Reaktionen. Hinreichend verdünnte Lösungen zeigen ein solches Verhalten nicht und reagieren neutral. MEERWEIN²⁾ erklärt diese merkwürdigen Eigenschaften der konzentrierten Lösungen damit, daß die Hydrate des Zinkchlorids und des Zinkbromids, ähnlich wie die von Goldchlorid und Platinchlorid, den Charakter von Aquosäuren besitzen. Diese Auffassung hat er dadurch stützen können, daß es ihm gelang, Salze dieser „Aquosäuren“, nämlich der Hydrate des Zinkchlorids, mit Cineol als Base zu isolieren, z. B.:



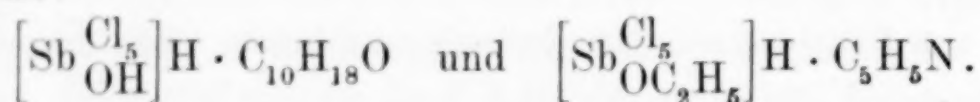
¹⁾ W. HITTORF, l. c.

²⁾ H. MEERWEIN, Lieb. Ann. **455** (1927), 227; Schriften d. Königsberger Gelehrten Gesellschaft, 3. Jahr (1926), Heft 5, Naturw. Klasse; Sitzungsber. d. Ges. z. Beförderung d. ges. Naturw., Marburg **64**, (1929), Heft 5.

³⁾ I. WOSSNESSENSKY, Journ. russ. phys. chem. Ges. **60** (1929), 771.

⁴⁾ P. v. WEIMARN, Koll.-Ztschr. **36** (1925), 338; **46** (1928), 40.

Auch das Hydrat des Antimonpentachlorids $\text{SbCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und das analog gebaute Alkoholat $\text{SbCl}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, besitzen den Charakter von Säuren. In wäßriger Lösung sind diese Verbindungen infolge sofortiger Hydrolyse nicht beständig. Durch Benutzung nicht-wäßriger Lösungsmittel hat aber MEERWEIN Salze des Hydrats und des Alkoholats von Antimonpentachlorid mit Äther, Cineol und Pyridin darstellen können, denen sinngemäß die folgenden Formeln zukommen:



Die genannten Beispiele zeigen, daß die Fähigkeit zur Bildung von Aquosäuren nicht auf die Haloide der Edelmetalle beschränkt ist. In der vorliegenden Arbeit ist durch eine systematische Untersuchung die Fähigkeit der Metallhaloide zur Bildung von Aquosäuren studiert worden. Die Untersuchung erstreckte sich einerseits auf die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration in den wäßrigen Salzlösungen¹⁾, andererseits auf die Darstellung von Oxoniumsalzen der sauer reagierenden Metallsalzhhydrate.

Die Messung der Wasserstoffionenkonzentration umfaßte einen Konzentrationsbereich von etwa 0,1 molaren bis zu gesättigten Lösungen und wurde in der Regel elektrometrisch mit der Gas-elektrode oder mit der Chinhydron- bzw. der Hydrochinhydron-elektrode ausgeführt. Bei der Auswertung der elektrometrischen Messungen war zu berücksichtigen, daß in den Potentialdifferenzen, die in den konzentrierten Lösungen gemessen wurden, noch ein Flüssigkeitspotential steckte, das rechnerisch nicht zu erfassen war und auch durch Verwendung verschiedener Zwischenflüssigkeiten nur unvollkommen eliminiert werden konnte. Deshalb wurde die elektrometrische Methode bei der Untersuchung der Lösungen von Zinkchlorid und Platinchlorid durch Messung der Inversionsgeschwindigkeit von Rohrzuckerlösungen ergänzt. Beide Methoden ergaben, wie aus der folgenden Tabelle hervorgeht, hinreichende Übereinstimmung, vor allem, wenn man berücksichtigt, daß in den konzentrierten, hochviskosen Zinkchloridlösungen eine genaue Messung der Inversionsgeschwindigkeit ebenfalls Schwierigkeiten bereitet.

¹⁾ Hierbei konnten naturgemäß solche Metallhaloide nicht berücksichtigt werden, die, wie Zinntetrachlorid und Antimonpentachlorid, durch Wasser mehr oder weniger vollständig hydrolytisch gespalten werden.

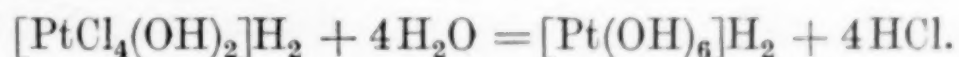
Tabelle 1

Mol ZnCl_2 /Liter	2,25	6,30	7,32
Säurestufe, berechnet aus der Inversionskonstanten K	3,79	1,03	0,51 ¹⁾
Säurestufe, berechnet aus elektrometrischen Messungen	3,74	0,90	0,25

Man kann daher annehmen, daß die Fehler der elektrometrischen Bestimmung auch in konzentrierten Lösungen in erträglichen Grenzen bleiben.²⁾ In den Quecksilberchloridlösungen versagte die elektrometrische Methode wegen der Vergiftung der Elektrode, so daß die Säurestufe dieser Lösungen polarimetrisch bestimmt werden mußte. Die Acidität der Goldchloridlösungen mußte durch die Verseifungsgeschwindigkeit von Methylacetat ermittelt werden, weil diese Lösungen sowohl durch die Wasserstoffelektrode wie durch Rohrzucker reduziert wurden.

In den folgenden Kurvenbildern (Figg. 1 und 2) ist die Abhängigkeit der Acidität der Metallchloridlösungen von der Konzentration graphisch dargestellt worden. Man kann deutlich drei Gruppen von Salzen unterscheiden. Zu der ersten Klasse gehören diejenigen Chloride, bei denen sowohl die konzentrierten, wie die verdünnten Lösungen sauer reagieren. In der zweiten Klasse der Metallchloride sind die Lösungen bei allen Konzentrationen praktisch neutral. Bei der Mehrzahl der untersuchten Chloride reagieren die konzentrierten Lösungen mehr oder weniger stark sauer, dagegen sind die verdünnten Lösungen praktisch neutral.

Zu der ersten Klasse gehören Platinchlorid, Goldchlorid, Kupferchlorid und Quecksilberchlorid. Die Aquosäuren von Platinchlorid und Goldchlorid sind gegen Wasser so beständig, daß auch die verdünntesten Lösungen noch sauer reagieren. Nach KOHLRAUSCH³⁾ wandert das Platin noch in einer 1/190 molaren Lösung von Platinchlorid zur Anode. Die in der Kurve (Fig. 1) eingetragenen Werte entsprechen der Säurestufe einer frisch dargestellten Platinchloridlösung. Im Laufe der Zeit unterliegt die Aquosäure des Platinchlorids einer hydrolytischen Spaltung unter Bildung von Hexahydroxoplatinsäure⁴⁾:



¹⁾ H. MEERWEIN, l. c.

²⁾ Vgl. auch L. SMITH, Z. anorg. u. allg. Chemie **176** (1928), 155.

³⁾ F. KOHLRAUSCH, l. c.

⁴⁾ A. MIOLATI, l. c.

Dementsprechend nimmt die Acidität der Lösungen zu, was sowohl elektrometrisch wie durch die Erhöhung der Geschwindigkeits-

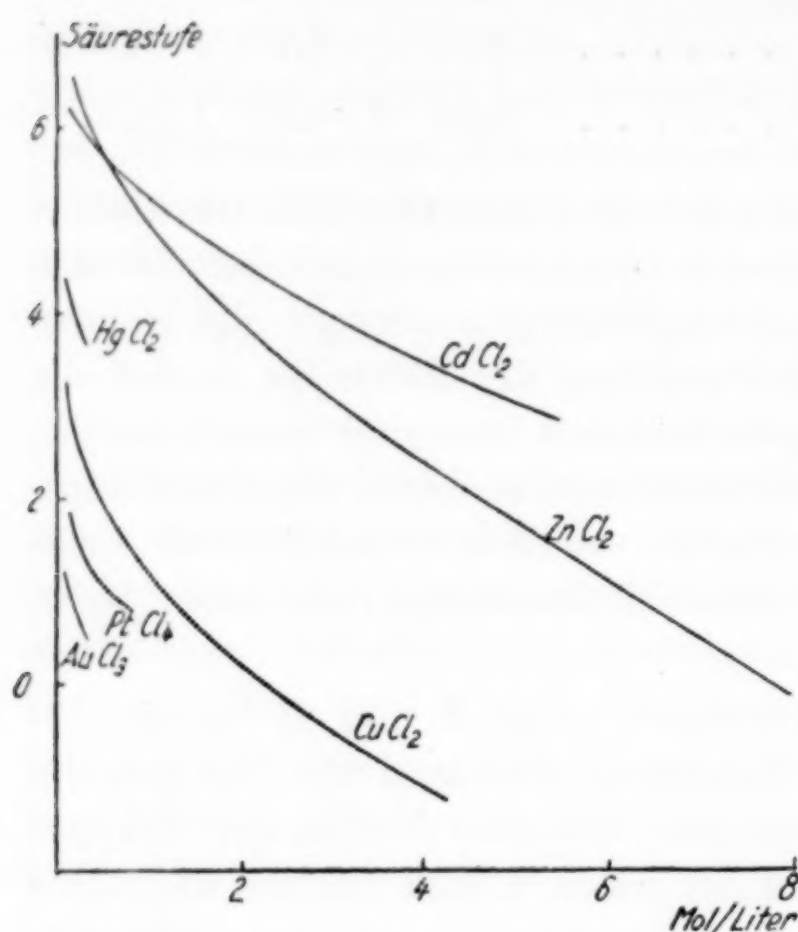


Fig. 1

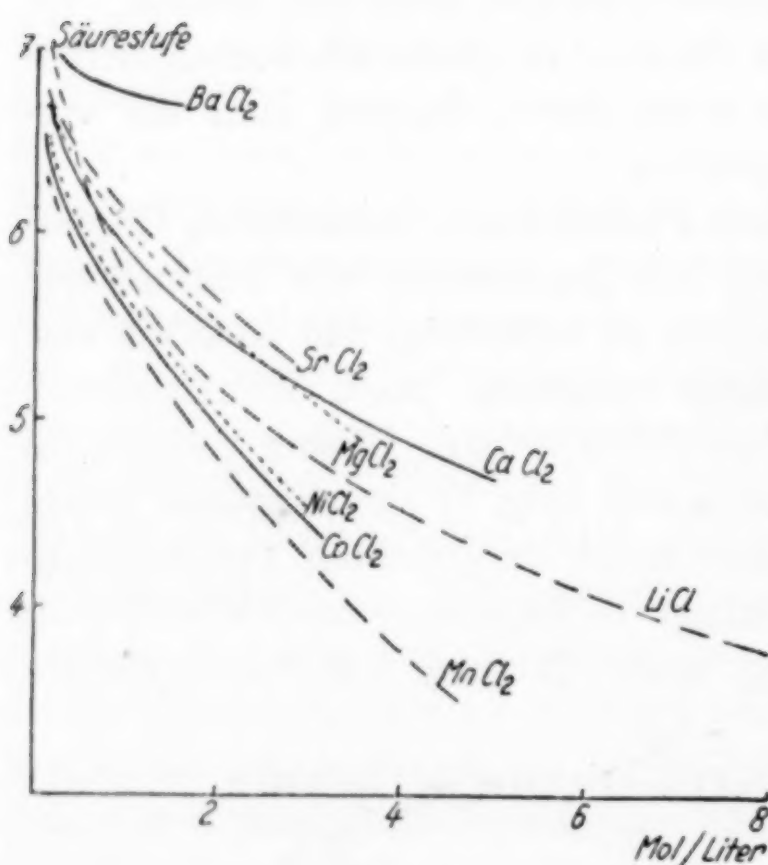


Fig. 2

konstante der Rohrzuckerinversion festgestellt wurde. Mit der Zunahme der Acidität geht parallel die bereits von HITTORF¹⁾ und KOHLRAUSCH²⁾ beobachtete Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit.

Goldchloridlösungen unterliegen nicht der Hydrolyse, es ändert sich also die Geschwindigkeitskonstante der Esterverseifung nicht mit der Zeit. Nach KOHLRAUSCH²⁾ bleibt auch die elektrische Leitfähigkeit der Lösungen konstant. Im untersuchten Konzentrationsbereich ist die Acidität der Goldchloridlösungen fast genau so groß, wie die gleichkonzentrierter Salzsäuren.

Bekanntlich reagieren auch Quecksilberchloridlösungen sauer. Wegen der geringen Löslichkeit dieses Salzes ist die Darstellung konzentrierter Lösungen nicht möglich. Man könnte geneigt sein, die saure Reaktion der Quecksilberchloridlösungen durch Hydrolyse zu erklären. Damit würde übereinstimmen, daß im untersuchten

¹⁾ W. HITTORF, l. c.

²⁾ F. KOHLRAUSCH, l. c.

Bereich von 0,25—0,032 Mol/Liter der Quotient $[H^+]/C$, also der Hydrolysegrad mit steigender Verdünnung von 0,09—0,12% zunimmt. Quecksilberchlorid ist in wäßriger Lösung stark assoziiert¹⁾, dadurch wird die Bildung von Hydraten sehr behindert. In Äther ist es dagegen monomolekular gelöst. Die Löslichkeit in Äther wird nach D. STRÖMHOLM²⁾ durch geringe Mengen von Wasser, Alkohol und Essigsäure stark erhöht. Aus der quantitativen Untersuchung dieser Löslichkeitsbeeinflussung folgert STRÖMHOLM, daß in der wasserhaltigen ätherischen Lösung Hydrate vorliegen müssen. Ob diese Hydrate sauren Charakter besitzen, hat sich bisher noch nicht entscheiden lassen. Die Lösungen sind gegen Diazoessigester indifferent³⁾, und es ist bisher nicht gelungen, aus der Lösung in wasserhaltigem Äther Salze eines Quecksilberchloridhydrats zu isolieren. Die Ursache für die saure Reaktion der wäßrigen Quecksilberchloridlösungen ist daher bis jetzt noch nicht befriedigend aufgeklärt worden.

Bei der Mehrzahl der untersuchten Metallchloride reagieren die konzentrierten Lösungen mehr oder weniger stark sauer, während die verdünnten Lösungen praktisch neutral sind. Wenn in einigen Fällen die Lösungen beim Verdünnen nicht ganz neutral werden, kann das daran liegen, daß bei diesen kleinen Konzentrationen in geringem Maße eine hydrolytische Spaltung eintritt. Andererseits ist aber auch die Bestimmung der Säurestufe ungepufferter Lösungen in der Nähe des Neutralpunktes unsicher. Mit zunehmender Salzkonzentration steigt die Acidität stark an und erreicht in einigen Fällen, besonders bei den Zinkhaloiden sehr beträchtliche Werte. Wie bereits MEERWEIN⁴⁾ angegeben hat, ist die Geschwindigkeit der Rohrzuckerinversion in einer 11,2 molaren Zinkchloridlösung fast ebenso groß, wie in einer molaren Salzsäure.

Das Verschwinden der sauren Eigenschaften mit zunehmender Verdünnung ist nach MEERWEIN⁴⁾ darauf zurückzuführen, daß die sauer reagierenden Metallhaloidhydrate, bzw. ihre Hydr-

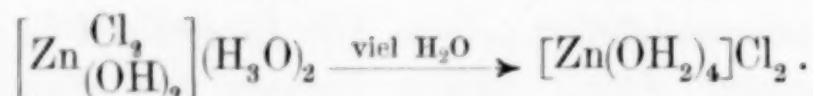
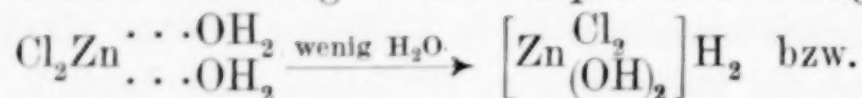
¹⁾ F. BOURION, Ann. chim. phys. 10 (1928), 182.

²⁾ D. STRÖMHOLM, Z. phys. Chem. 44 (1903), 63.

³⁾ Dieser Befund sagt aber nichts gegen die etwaige saure Natur von Quecksilberchloridhydraten, da nach den Untersuchungen von H. MEERWEIN [Lieb. Ann. 453 (1927), 33] und A. HANTZSCH [Ber. 58 (1925), 627] die Säuren durch einen genügenden Zusatz von Äther denaturiert werden und ihren sauren Charakter völlig verlieren.

⁴⁾ H. MEERWEIN, l. c.

oxoniumsalze beim Verdünnen durch Einlagerung von Wassermolekülen in neutral reagierende Aquosalze übergehen, z. B.:



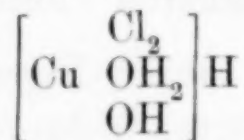
Man könnte daran denken, die saure Reaktion der Metallsalzlösungen als Hydrolyse aufzufassen.¹⁾ Dagegen spricht aber, daß bei der hydrolytischen Spaltung im allgemeinen der Hydrolysegrad, also der Quotient $[\text{H}]/\text{C}$ mit zunehmender Verdünnung langsam ansteigt. In den hier untersuchten Lösungen besitzt jedoch der Quotient einen Maximalwert bei den höchsten Konzentrationen. Mit zunehmender Verdünnung wird er schnell sehr klein. In einigen Fällen durchschreitet er bei Konzentrationen von etwa 0,2 bis 0,5 Mol/Liter ein Minimum, und wird dann bei weiterer Verdünnung wieder etwas größer. Die folgende Tabelle enthält als typisches Beispiel die Werte von $[\text{H}]/\text{C}$ für verschiedene Konzentrationen von Cadmiumchloridlösungen.

Tabelle 2

Molarität . .	5,38	3,56	2,48	1,24	0,49	0,21	0,10
$[\text{H}]/\text{C} \cdot 10^5$.	30	7,4	2,7	1,3	0,44	0,52	0,83

Daß der Quotient in den verdünnten Lösungen wieder etwas größer wird, kann zwanglos dadurch erklärt werden, daß bei diesen Konzentrationen nunmehr eine hydrolytische Spaltung einsetzt.

Unter den untersuchten Metallchloriden nimmt das Kupferchlorid eine gewisse Sonderstellung ein. Konzentrierte Kupferchloridlösungen sind sehr stark sauer. Schon A. WERNER²⁾ war der Ansicht, daß die saure Reaktion nur gezwungen durch Hydrolyse erklärt werden kann, und hat daher das Dihydrat des Kupferchlorids als Aquosäure



formuliert. Für die Richtigkeit dieser Auffassung spricht die Beobachtung von V. KOHLSCHÜTTER³⁾, daß bei der Elektrolyse konzentrierter Kupferchloridlösungen ein Teil des Kupfers zur Anode wandert. Verdünnte Kupferchloridlösungen sind weit weniger sauer. In Übereinstimmung damit nimmt bei abnehmender Konzentration die Menge des zur Anode wandernden Kupfers sehr schnell ab, und von

¹⁾ V. ČUPR, Z. anorg. u. allg.-Chem. 198 (1931), 310.

²⁾ A. WERNER, Z. anorg. Chem. 9 (1895), 382.

³⁾ V. KOHLSCHÜTTER, Ber. 37 (1904), 1153.

einer bestimmten Konzentration ab wandert das Kupfer nur noch zur Kathode. Die Verringerung der Acidität bei steigender Verdünnung ist auf die Umwandlung der Aquosäure in das Aquosalz zurückzuführen. Die Lösungen werden aber nicht neutral, sondern bleiben sauer. Diese saure Reaktion beruht auf einer Hydrolyse.

Die saure Natur der Metallhaloidhydrate zeigt sich in besonders deutlicher Weise durch die Fähigkeit zur Salzbildung. Wie schon bereits erwähnt, ist es gelungen, die Silbersalze der Aquosäuren des Goldchlorids und des Platinchlorids darzustellen. Auch von einigen anderen Metallhaloidhydraten sind Metallsalze bekannt. In den meisten Fällen konnten aber bisher Metallsalze der sauren Hydrate nicht isoliert werden. MEERWEIN¹⁾ hat jedoch unter Verwendung organischer Stickstoff- und Sauerstoffbasen Salze definierter Hydrate des Zinkchlorids und des Antimonpentachlorids darstellen können. Dabei hat sich das Cineol, $C_{10}H_{18}O$ als sehr geeignet erwiesen. In der vorliegenden Arbeit wurde gefunden, daß in noch höherem Maße das 1,4-Dioxan, $C_4H_8O_2$, die Fähigkeit besitzt, gut kristallisierende Oxoniumsalze der Metallsalzhydrate zu bilden.

Die folgende Tabelle enthält eine Aufstellung bereits bekannter und neu dargestellter Salze der sauren Metallsalzhydrate.

Tabelle 3

Salze mit einwertigem Zentralatom	
$[LiCl(OH)]H \cdot C_4H_8O_2$	$[NaJ(OH)_2](H \cdot C_4H_8O_2)_2$
$[(LiBr)_2O](H \cdot C_4H_8O_2)_2$	
$[LiJ(OH)_2](H \cdot C_4H_8O_2)_2$	
Salze mit zweiwertigem Zentralatom	
$[Hg(CN)_2(OH_2)OH]Na^2)$	$[ZnCl_2(OH_2)OH]H \cdot 3C_4H_8O_2$
$[Hg(CN)_2(OH_2)OH]K^2)$	$[ZnCl_2(OH_2)OH]H \cdot C_{10}H_{18}O^3)$
$[CuCl_2(OH_2)OH]H \cdot C_4H_8O_2$	$[ZnCl_2 \cdot O](H \cdot C_{10}H_{18}O)_2^3)$
$[MnCl_2(OH_2)OH]H \cdot C_4H_8O_2$	$[(ZnCl_2)_2OH]H \cdot C_{10}H_{18}O^3)$
$[CoCl_2(OH_2)OH]H \cdot C_4H_8O_2$	$[ZnBr_2(OH_2)OH]H \cdot C_4H_8O_2$
$[NiCl_2(OH_2)OH]H \cdot C_4H_8O_2$	$[ZnBr_2(OH_2)OH]H \cdot 3C_{10}H_{18}O$
$[CaCl_2 \cdot OH]H \cdot C_4H_8O_2$	$[(ZnJ_2)_2O](H \cdot C_4H_8O_2)_2$
Salze mit dreiwertigem Zentralatom	
$[AuCl_3O]Ag_2^4)$	$[BiBr_3(OH_2)OH]H \cdot C_4H_{10}O^6)$
$[AuCl_3O](H \cdot C_5H_5N)_2^5)$	
$[AuCl_3O](H \cdot C_{10}H_{18}O)_2$	
$[AuCl_3OH]H \cdot C_4H_8O_2$	

¹⁾ H. MEERWEIN, l. c.

²⁾ K. A. HOFMANN u. H. WAGNER, Ber. 41 (1908), 1628.

³⁾ H. MEERWEIN, l. c.

⁴⁾ W. HITTOFF und H. SALKOWSKY, l. c.

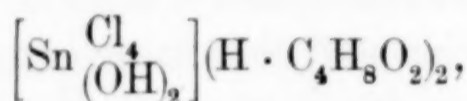
⁵⁾ M. FRANÇOIS, Compt. rend. 136 (1903), 1557.

⁶⁾ F. J. J. NICKLÈS, J. B. 1864, 252.

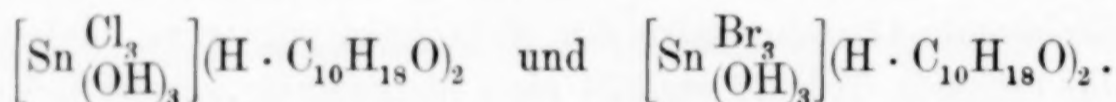
Tabelle 3 (Fortsetzung)

Salze mit vierwertigem Zentralatom	
$[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]\text{Ag}_2^{1)}$	$[\text{SnCl}_4(\text{OH})_2](\text{H} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2$
$[\text{PtCl}_4(\text{OH}_2)\text{OH}]\text{H} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	$[\text{SnCl}_3(\text{OH})_3](\text{H} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O})_2^{4)}$
$[\text{PtBr}_4(\text{OH})_2]\text{Ag}_2^{2)}$	$[\text{SnBr}_3(\text{OH})_3](\text{H} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O})_2^{4)}$
$[\text{PtBr}_4(\text{OH})_2]\text{Hg}_2^{2)}$	$[\text{Ti}(\text{SCN})_4(\text{OH})_2]\text{K}_2^{5)}$
$[\text{PtBr}_4(\text{OH})_2]\text{Ti}_2^{2)}$	$[\text{Ti}(\text{SCN})_4\text{O}](\text{H} \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2^{5)}$
$[\text{PtJ}_4(\text{OH})_2]\text{Ag}_2^{3)}$	$[\text{Ti}(\text{SCN})_4\text{O}](\text{H} \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N})_2 + 4\text{H}_2\text{O}^{5)}$
$[\text{PtJ}_4(\text{OH})_2]\text{Ti}_2^{3)}$	
Salze mit fünfwertigem Zentralatom	
$[\text{SbF}_5(\text{OH})]\text{Cs}^{6)}$	
$[\text{SbCl}_5\text{O}](\text{H} \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O})_2^{7)}$	
$[\text{SbCl}_5\text{OH}]\text{H} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}^{7)}$	

Unter den dargestellten Salzen verdient eine besondere Erwähnung das Dioxansalz des Zinntetrachloriddihydrats,

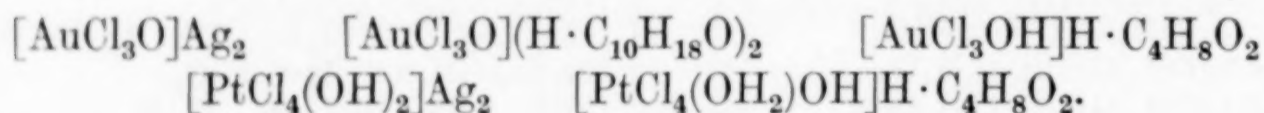


dessen Zusammensetzung den bereits bekannten Cineolsalzen der Hydrate des basischen Zinnchlorids bzw. Zinnbromids⁸⁾ entspricht:



Damit ist der saure Charakter des Zinntetrachloriddihydrats, der infolge der in wäßriger Lösung eintretenden Hydrolyse durch Bestimmung der Säurestufe nicht bestimmt werden konnte, bewiesen worden.

Die Aquosäuren des Goldchlorids und des Platinchlorids bilden sowohl mit Metallen, wie auch mit Dioxan und Cineol wohldefinierte Verbindungen, welche, wie aus nachstehender Gegenüberstellung zu sehen ist, eine gleichartige Zusammensetzung haben.



¹⁾ S. M. JÖRGENSEN, Journ. prakt. Chem. (2) **16** (1877), 342.

²⁾ A. MIOLATI u. J. BELLUCI, Z. anorg. Chem. **26** (1900), 222.

³⁾ J. BELLUCI, Ch. Bl. **1902**, I, 625.

⁴⁾ P. PFEIFFER u. O. v. ANGERN, Z. anorg. u. allg. Chem. **183** (1928), 189.

⁵⁾ A. ROSENHEIM u. R. COHN, Z. anorg. Chem. **28** (1901), 167.

⁶⁾ H. L. WELLS u. F. J. METZGER, Am. Journ. Science (4) **11** (1901), 451.

⁷⁾ H. MEERWEIN, l. c.

⁸⁾ P. PFEIFFER u. O. v. ANGERN, Z. anorg. u. allg. Chem. **183** (1929), 189.

Das Cineolsalz des basischen Zinnchloriddihydrats kann viel einfacher, als dort angegeben ist, dargestellt werden, nämlich durch Ausfällung aus wäßrigen oder schwach salzsauren Zinnchloridlösungen mit Cineol.

Damit gewinnt die in Tabelle 3 angegebene Formulierung der Dioxan- und Cineolsalze auch in denjenigen Fällen eine größere Berechtigung, in denen es bisher nicht gelungen ist, Metallsalze der Hydrate darzustellen.

Auswertung der Ergebnisse

Betrachtet man die Kurvenbilder in den Figg. 1 und 2, so erkennt man deutlich einen Zusammenhang zwischen dem chemischen Charakter der Metallchloride und ihrer Fähigkeit zur Bildung saurer Metallsalzhdrate in dem Sinne, daß mit zunehmendem elektropositivem Charakter des Metalls die Acidität äquimolekularer Lösungen abnimmt.

Ordnet man die Metallchloride nach abnehmendem Säuregrad äquimolekularer Lösungen, so kommt man zu der folgenden Reihenfolge:

AuCl_3 , PtCl_4 , CuCl_2 , HgCl_2 , ZnCl_2 , CdCl_2 , MnCl_2 , CoCl_2 , NiCl_2 , LiCl , MgCl_2 , CaCl_2 , SrCl_2 , BaCl_2 , NaCl , KCl .

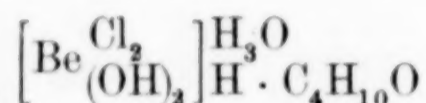
Diese Aufstellung zeigt, daß die Acidität der wäßrigen Lösungen bei denjenigen Chloriden am größten ist, die, wie z. B. Goldchlorid und Platinchlorid zu den ausgesprochen homöopolar gebauten Pseudosalzen gehören und in wäßriger Lösung nicht in ihre Ionen dissoziieren. Im Gegensatz dazu sind die wäßrigen Lösungen der ausgesprochen heteropolar gebauten Metallchloride, wie Kaliumchlorid, Natriumchlorid und Bariumchlorid bei allen Konzentrationen praktisch neutral. Soweit sie überhaupt zur Bildung von Hydraten befähigt sind, sind in ihnen augenscheinlich die Wassermoleküle gar nicht oder nur in geringem Maße deformiert.¹⁾ Zwischen diesen beiden Gruppen, den homöopolar gebauten Edelmetallchloriden und den heteropolar gebauten Alkalichloriden, stehen diejenigen Metallchloride, bei denen die konzentrierten Lösungen sauer und die verdünnten neutral reagieren.

Betrachtet man die Reihenfolge der Chloride innerhalb einer Reihe homologer Elemente, so findet man, daß mit abnehmendem polarem Bau der Metallchloride die Acidität äquimolekularer Lösungen wächst. Von den Lösungen der Alkalichloride reagieren nur konzentrierte Lithiumchloridlösungen sauer. In Übereinstimmung damit

¹⁾ In Übereinstimmung damit haben A. E. VAN ARKEL u. C. P. FRITZIUS [Rec. Trav. Pays-Bas 50 (1931), 1035] kürzlich beobachtet, daß die kristallisierten Dihydrate von Natriumbromid und Bariumchlorid die gleichen Absorptionsbanden im Ultrarot geben wie reines Wasser.

konnte nur vom Lithiumchloridhydrat ein Dioxansalz dargestellt werden, während beim Schütteln konzentrierter wäßriger Lösungen von Natriumchlorid und Natriumbromid mit Dioxan in einem Falle wasserfreies Natriumchlorid, im anderen Falle das Dihydrat des Natriumbromids ausgefällt wird.

In der Gruppe der Erdalkalimetalle sind Berylliumchloridlösungen nicht untersucht worden, weil sie bereits ziemlich weitgehend hydrolytisch gespalten sind. Nach den Ergebnissen einer Arbeit von V. ČUPR¹⁾ ist es aber wahrscheinlich, daß die saure Reaktion der konzentrierten Lösungen wenigstens teilweise durch die Bildung von Aquosäuren verursacht wird. Dafür spricht auch die Zusammensetzung des aus salzsaurer Lösung isolierten Ätherats, $\text{BeCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$, das als saures Oxoniumsalz des Berylliumchlorid-dihydrats:



formuliert werden kann. Bei den Chloriden der übrigen Erdalkalimetalle nimmt die Acidität der konzentrierten Lösungen wieder, wie bei den Alkalimetallen, mit zunehmendem polarem Bau ab. Bariumchloridlösungen sind bei allen Konzentrationen praktisch neutral.

Bekanntlich nimmt der heteropolare Charakter der Metallchloride mit abnehmendem Atomvolumen der Metalle ab. Dementsprechend besteht auch eine Beziehung zwischen der Fähigkeit der Metallchloride zur Bildung saurer Metallsalzhydrate und dem Atomvolumen der Metalle, und zwar in dem Sinne, daß mit abnehmendem Atomvolumen der Metalle die Acidität äquimolarer Metallchloridlösungen zunimmt. In Übereinstimmung damit sind auch die äquimolaren Lösungen der Chloride bei den Erdalkalimetallen saurer, als bei den ihnen im periodischen System der Elemente benachbarten Alkalimetallen. Dem kleinen Atomvolumen der Schwermetalle entspricht die stark saure Reaktion der konzentrierten Lösungen ihrer Chloride.

Die ausgesprochen homöopolar gebauten Chloride der Metalle, die in der dritten und in den folgenden Gruppen des periodischen Systems stehen, werden in den meisten Fällen durch Wasser bereits ziemlich weitgehend hydrolytisch gespalten, so daß die Bestimmung der Acidität der wäßrigen Lösungen nicht möglich ist. Daß jedoch

¹⁾ V. ČUPR, Z. anorg. u. allg. Chem. **198** (1929), 310.

die Haloide dieser Gruppen, wie Antimonpentachlorid und Zinn-tetrachlorid saure Hydrate bilden, ist durch die Darstellung der Oxoniumsalze (vgl. Tabelle 3) dieser Hydrate bewiesen worden. Lediglich die Edelmetallhaloide bilden in wäßriger Lösung Aquo-säuren, die gegen Wasser beständig sind. Ähnlich verhalten sich anscheinend Antimonpentafluorid, Zinntetrafluorid und Titan-tetrafluorid. Diese Fluoride lösen sich in Wasser unter starker Wärme-entwicklung scheinbar ohne hydrolytische Spaltung völlig klar auf. Vom Antimonpentafluorid und vom Titan-tetrafluorid sind auch wohldefinierte Hydrate von der Zusammensetzung $\text{SbF}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{TiF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bekannt.¹⁾

Aus dem Vorhergehenden ergibt sich, daß die Fähigkeit, Aquo-säuren zu bilden, bei den Metallhaloiden am größten ist, die in wäßriger Lösung nicht in Metall- und Halogenionen zerfallen. Es liegt daher nahe, zu untersuchen, ob zwischen der Fähigkeit der Metallsalze, ionisierungsfähige Hydrate zu bilden, und der Energie, die zur Ionisierung der betreffenden Metalle aufgewandt werden muß, ein Zusammenhang besteht. Um ein Metallatom in ein positiv geladenes Ion und ein bzw. mehrere Elektronen zu zerlegen, ist eine bestimmte, für jedes Element charakteristische Spannung erforderlich, die als Ionisierungsspannung bezeichnet wird.²⁾ In der Tabelle 4 sind für einige Metalle die Werte der Ionisierungsspannung I in Volt angegeben, wobei bei den mehrwertigen Elementen nur die Ab-trennungsarbeit für das erste Elektron berücksichtigt ist.³⁾

Tabelle 4

Li	5,37			Be	9,50		
Na	5,12			Mg	7,61		
K	4,32			Ca	6,08		
Rb	4,16	Cu	7,69	Sr	5,67	Zn	9,35
Cs	3,88	Ag	7,54	Ba	5,19	Cd	8,95
		Au	9,25			Hg	10,39

¹⁾ O. RUFF u. W. PLATO, Ber. 37 (1901), 673; O. RUFF u. R. IPSEN, Ber. 36 (1903), 1777.

²⁾ A. E. VAN ARKEL u. I. H. DE BOER, Chemische Bindung als elektro-statische Erscheinung. Deutsche Ausgabe, I. Aufl. (1930), 60ff.; A. HANTZSCH u. H. CARLSOHN, Z. anorg. u. allg. Chem. 160 (1927), 1.

³⁾ Die Zahlenwerte der Tabelle geben nur die Höhe der Ionisierungsspannung an, die erforderlich ist, um aus einem gasförmigen Metallatom ein Elektron zu entfernen. Für die Zerlegung von in Wasser gelösten Metallsalzen in Metallkationen und Säureanionen spielen daneben selbstverständlich auch noch andere Faktoren eine Rolle.

Vergleicht man die Anordnung der Metallchloride nach abnehmender Acidität äquimolarer Lösungen mit der Anordnung der Metalle in der Ionisierungsspannungsreihe, so ergibt sich die erwartete Parallele. In den Reihen der Alkali- und Erdalkalimetalle nimmt der saure Charakter der Metallsalzhydrate mit steigenden Werten der Ionisierungsspannung zu. Innerhalb einer Periode im System der Elemente wächst die Acidität äquimolarer Lösungen der Chloride im gleichen Sinne, wie die Ionisierungsspannung der Metalle. Bei den mehrwertigen Metallen wird die Bildung von Metallionen auch dadurch erschwert, daß sie mehrfach positiv geladene Ionen bilden und daher mehrere Elektronen abspalten müssen, wobei noch zu berücksichtigen ist, daß die Abtrennungsarbeit der Elektronen um so größer ist, je mehr Elektronen bereits abgetrennt worden sind.

Bei den Alkali- und Erdalkalimetallen ist die Bildung von Ionen noch ziemlich leicht möglich, weil die entstehenden Metallionen eine edelgasähnliche Elektronenkonfiguration besitzen. Bei den Schwermetallen ist die Bildung von Ionen mit so stabilen Elektronenanordnungen nicht mehr möglich; daher kommt es, daß in den wäßrigen Lösungen der Edelmetallhaloide überhaupt keine Metallionen vorhanden sind.

Die stark saure Reaktion der Kupferchloridlösungen ist vielleicht auf die hohe Ionisierungsspannung zurückzuführen, die zur Abtrennung des zweiten Elektrons erforderlich ist. In der zweiten Nebengruppe steigt die Ionisierungsspannung in der Reihenfolge Cadmium—Zink—Quecksilber. In dem gleichen Sinne wächst auch die Acidität äquimolarer Chloridlösungen. Diese Beobachtung ist insofern interessant, weil das Atomvolumen regulär in der Reihenfolge Zink — Cadmium — Quecksilber zunimmt. Im allgemeinen wächst die Ionisierungsspannung der Metalle mit abnehmendem Atomvolumen. In Zusammenhang damit steht auch die bereits besprochene Parallele zwischen der Größe des Atomvolumens und der Fähigkeit zur Bildung saurer Hydrate. Die Ergebnisse in der zweiten Nebengruppe machen es wahrscheinlich, daß der Ionisierungsspannung der Metalle eine größere Bedeutung für die Bildung saurer Hydrate zukommt, als dem Atomvolumen.

Der Ionisierungsspannung der elektropositiven Elemente entspricht die Elektronenaffinität der elektronegativen Elemente. Offenbar ist das Bestreben, Elektronen aufzunehmen, in einer Reihe homologer Elemente um so geringer, je größer das Atomvolumen ist. In den Figg. 3—5 sind die Aciditäten, die in den

wäßrigen Lösungen der Chloride, Bromide und Jodide von Zink, Cadmium und Lithium gemessen worden sind, graphisch wiedergegeben. Man sieht daraus, daß die Acidität bei den drei untersuchten Metallen, wie erwartet, vom Chlorid über das Bromid zum

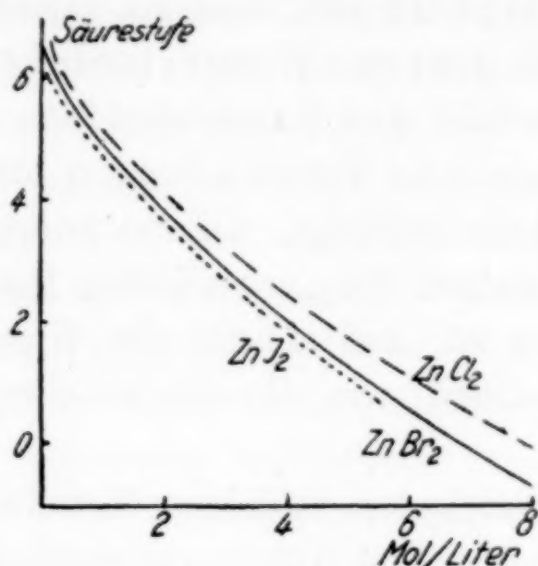


Fig. 3

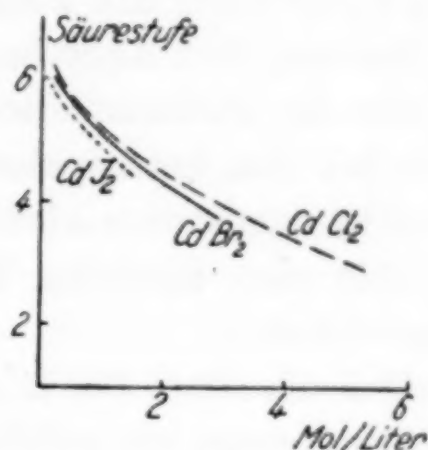


Fig. 4

Jodid zunimmt. Allerdings ist diese Zunahme nur gering. Dies entspricht der ebenfalls nur geringen Zunahme, die wir — in der gleichen Reihenfolge — bei der Elektronenaffinität der Halogenatome finden. Auch die Fähigkeit zur Bildung von Oxoniumsalzen der Salzhydrate scheint in demselben Sinne zuzunehmen. Bei den Haloiden des Natriums ist bisher nur qualitativ festgestellt worden, daß lediglich konzentrierte Lösungen von

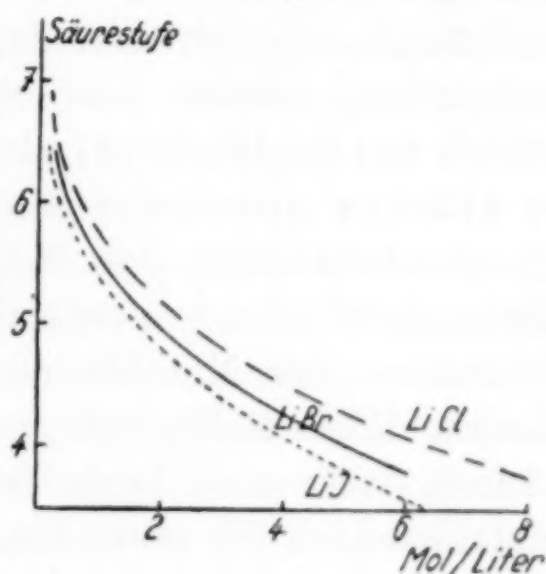
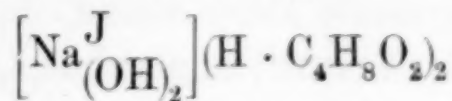


Fig. 5

Natriumjodid sauer sind. Während von den Hydraten des Natriumchlorids und des Natriumbromids keine Salze dargestellt werden konnten, ist es beim Natriumjodid gelungen, ein Dioxansalz des Dihydrats von der Zusammensetzung:



darzustellen.

Zusammenfassend kann also gesagt werden, daß die Fähigkeit der Metallhaloide zur Bildung von Aquosäuren um so größer ist, je höher die Ionisierungsspannung des Metallatoms und je geringer die Elektronenaffinität des Halogenatoms ist. Aquosäuren bilden demnach vorwiegend die ausgesprochen

homöopolar gebauten Metallhaloide. Mit zunehmendem polarem Charakter nimmt diese Fähigkeit ab. Für die Stärke der sauren Eigenschaften der Metallhaloidhydrate ist ferner das Volumen und die Wertigkeit des Metallatoms von Bedeutung. Je kleiner das Volumen und je höher die Wertigkeit ist, um so stärker ist die Deformation der angelagerten Wassermoleküle, um so geringer die Protonenaffinität des Sauerstoffatoms. Zur Bildung von Aquosäuren sind nach dem Vorhergehenden offenbar nur die undissoziierten Salzmoleküle befähigt. Diesen kommen gleich bei den heteropolar gebauten Salzen die „assozierten Ionenpaare“¹⁾, von denen aber anzunehmen ist, daß sie auf die Wassermoleküle eine ähnliche Wirkung ausüben wie die undissoziierten Salzmoleküle.

Daß die saure Reaktion der konzentrierten wäßrigen Metallsalzlösungen schon bei mäßiger Verdünnung fast völlig verschwindet, findet, wie bereits erwähnt, seine Erklärung in dem Übergang der homöopolar gebauten Metallsalzhydrate in die heteropolar gebauten, neutral reagierenden Aquosalze. Dieser Übergang erfolgt um so leichter, also bei um so höheren Konzentrationen, je stärker polar das Metallhaloid gebaut ist. Die oben gegebene Anordnung der Metallhaloide nach abnehmender Acidität äquimolarer Lösungen entspricht demnach der Zunahme des polaren Charakters der Metallhaloide. Die ausgesprochen homöopolar gebauten Edelmetallhaloide geben keine Aquosalze, ihre Lösungen bleiben daher auch beim Verdünnen sauer. Wenn bei den übrigen Metallhaloiden die saure Reaktion beim Verdünnen manchmal nicht vollständig verschwindet, ist dies auf eine geringfügige hydrolytische Spaltung der Salze zurückzuführen. Diese Hydrolyse kann nach WERNER als hydrolytische Dissoziation der Aquoionen aufgefaßt werden.

Auf Grund ganz anderer Methoden kommen A. HANTZSCH und H. CARLSOHN²⁾ dazu, die Metallhaloide in heteropolar gebaute, echte Salze und homöopolar gebaute Pseudosalze einzuteilen. Sie benutzen dabei eine bereits von G. VIARD³⁾ angegebene Reaktion, nämlich die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf konzentrierte wäßrige Metallhaloidlösungen, bzw. die Einwirkung von alkoholischer oder ätherischer Schwefelsäure auf die wasserfreien Metallhaloide.

¹⁾ Vgl. z. B. K. FAJANS, Z. Elektrochem. **34** (1928), 1.

²⁾ A. HANTZSCH u. H. CARLSOHN, l. c.

³⁾ G. VIARD, Compt. rend. **135** (1905), 168 u. 242.

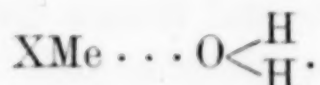
Nur die Metallhaloide, die bei der Einwirkung von Schwefelsäure Chlorwasserstoff entwickeln, werden als echte Salze bezeichnet, alle anderen als Pseudosalze. Echte Salze sind auf Grund ihres Verhaltens bei dieser Reaktion nur die Haloide der Alkalien — mit Ausnahme des Lithiums — und einiger Erdalkalien. Die von ihnen aufgestellte Abstufung der Metallhaloide nach ihrem polaren Bau deckt sich weitgehend mit der hier gegebenen Anordnung dieser Verbindungen. Ganz im Sinne der vorliegenden Arbeit nehmen auch HANTZSCH und CARLSOHN an, daß sich beim Auflösen der Pseudosalze in Wasser zuerst Wasseranlagerungsverbindungen — von ihnen als „Pseudosalzhydrate“ bezeichnet — bilden, die dann beim Verdünnen entsprechend ihrem polaren Bau mehr oder weniger leicht in Aquosalze übergehen.

Von Interesse ist noch die Frage, ob in den wäßrigen Lösungen der Metallhaloide Hydrate bestimmter stöchiometrischer Zusammensetzung vorliegen. Zweifellos ist dies in den Lösungen der Edelmetallhaloide der Fall. Das geht nicht nur aus der Zusammensetzung der Salze ihrer Aquosäuren hervor, sondern auch daraus, daß sich die Lösungen von Goldchlorid und Platinchlorid mit Natronlauge scharf ein- bzw. zweibasisch titrieren lassen.

In den konzentrierten Lösungen der übrigen Metallhaloide läßt sich die Existenz bestimmter Hydrate bzw. deren Oxoniumsalze nicht beweisen. Die Darstellung einer Reihe analog zusammengesetzter Dioxansalze vom Typus $[\text{MeCl}_2(\text{H}_2\text{O})\text{OH}]\text{H} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ scheint dafür zu sprechen, kann aber natürlich nicht als beweiskräftig angesehen werden. Man muß vielmehr annehmen, daß in den konzentrierten Lösungen durch die Feldwirkung der undissoziierten Salz-moleküle alle umgebenden Wassermoleküle in der Weise orientiert werden, daß sich die Wasserdipole mit dem negativen Sauerstoffatom dem positiven Metallatom zuwenden. Dabei wird die Deformation derjenigen Wassermoleküle am größten sein, die mit dem Metallatom unmittelbar in Verbindung stehen. Die Zahl dieser Moleküle kann unter Umständen der Zahl der Wassermoleküle in den kristallisierten Hydraten entsprechen und wird, wie bei diesen Verbindungen, durch den chemischen Charakter des Salzes bedingt sein. Außerdem wird wahrscheinlich die Zahl der Wassermoleküle von der Konzentration der Lösung abhängig sein. Die Wirkung der Deformation auf die Wassermoleküle wird sich jedoch in allen Fällen in der gleichen Weise äußern, nämlich in der Verringerung der Protonenaffinität des Sauerstoffatoms und in der Abspaltung von Wasserstoffionen.

Die Bildung von Aquobasen

Bisher ist, wie dies auch A. WERNER getan hat, stets nur der Fall berücksichtigt worden, daß in den Metallsalzhydraten das Metallatom durch Nebenvalenz an das Sauerstoffatom des Wassers gebunden ist:



Schon K. FAJANS¹⁾ hat es aber als notwendig bezeichnet, auch die Wirkung des Anions auf das Wasser in Betracht zu ziehen. Da das Fluorion besonders stark hydrophil ist, ist es nach FAJANS nicht zweifelhaft, daß in den kristallisierten Hydraten der Fluoride des Kaliums, Rubidiums und Cäsiums die Wassermoleküle an das Fluorion gebunden sind.



Im gleichen Sinne haben sich vor kurzem K. H. MEYER und M. DUNKEL²⁾ ausgesprochen. Im allgemeinen wird der erste Fall eintreten, denn die Metallatome neigen stärker zur Betätigung von Nebenvalenz, als die Halogenatome. Nur in denjenigen Fällen, wo das Halogenion ein kleines Volumen und das Metallion ein großes Volumen und eine einfache Ladung besitzt, kann der zweite Fall eintreten. Die Deformation des Wassers äußert sich dann nicht in einer Abspaltung von Wasserstoffionen, sondern in einer Abspaltung von Hydroxylionen:



Die wäßrigen Lösungen dieser Salze reagieren infolgedessen alkalisch. In Analogie zu den „Aquosäuren“ können diese Hydrate als „Aquo-

basen“ bezeichnet werden. Nach den Untersuchungen von MEYER und DUNKEL ist die alkalische Reaktion der wäßrigen Lösungen von Kaliumfluorid, Rubidiumfluorid und Cäsiumfluorid auf die Bildung solcher Aquobasen zurückzuführen. Wie zu erwarten, ist die alkalische Reaktion beim Cäsiumfluorid am stärksten. Aber auch konzentrierte Lösungen von Cäsiumfluorid

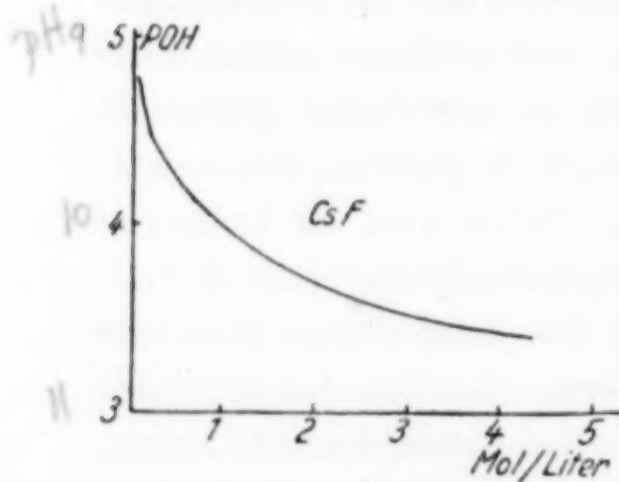


Fig. 6

reagieren nicht stark alkalisch. In der Fig. 6 sind die elektrometrisch ermittelten Werte des Exponenten P_{OH} in Abhängigkeit von der

¹⁾ K. FAJANS, Naturwiss. 9 (1921), 728.

²⁾ K. H. MEYER u. M. DUNKEL, Z. phys. Chem., Bodensteinfestband S. 553 (1931).

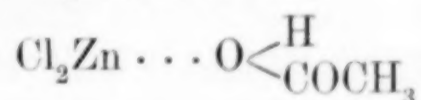
Konzentration graphisch dargestellt. Während es aber für die sauer reagierenden Lösungen der Aquosäuren charakteristisch ist, daß der Hydrolysegrad $[H]/C$ beim Verdünnen erheblich kleiner wird, um dann erst bei größerer Verdünnung infolge Hydrolyse allmählich wieder anzusteigen, wird in den Cäsiumfluoridlösungen der entsprechende Quotient $[OH]/C$ bei steigender Verdünnung ständig etwas größer (Tabelle 5).

Tabelle 5

Molarität . . .	4,34	2,63	1,00	0,60	0,23	0,07
$[OH]/C \cdot 10^4$. .	0,94	1,00	1,05	1,08	1,58	2,48

Trotzdem scheint es nicht richtig zu sein, die alkalische Reaktion der Lösungen lediglich als Hydrolyse aufzufassen. Wahrscheinlich geht der Bildung der Aquobase parallel eine mit steigender Verdünnung wachsende hydrolytische Spaltung des Salzes, der die Fluoride sicher unterliegen, weil die Flußsäure eine verhältnismäßig schwache Säure ist. Die Beobachtung von MEYER und DUNKEL, daß die alkalische Reaktion im Laufe der Zeit stärker wird, konnte durch die elektrometrische Bestimmung nicht bestätigt werden. Die Potentialwerte blieben mehrere Tage konstant.

Es ist gelungen, die Natur des Cäsiumfluorids als „Aquobase“ noch durch weitere Beobachtungen zu stützen. Die Metallhaloide, die in wäßriger Lösung Aquosäuren bilden, rufen in allen Lösungsmitteln, die Wasserstoffionen abspalten können, eine mehr oder weniger starke Erhöhung der Acidität hervor. So besitzt z. B. nach H. MEERWEIN¹⁾ eine Auflösung von Zinkchlorid in Eisessig eine außerordentlich stark saure Reaktion, die von ihm auf die Bildung einer komplexen Säure, der Chlorzinkessigsäure, zurückgeführt wird, die in Analogie zu den Aquosäuren als:

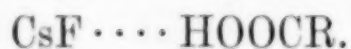


formuliert werden muß. Die Deformation des Eisessigmoleküls durch das Metallsalz äußert sich genau so, wie bei den Hydraten in einer Verringerung der Protonenaffinität des Sauerstoffatoms.

Falls die Auffassung des Cäsiumfluorids als Anhydrobase richtig ist, muß eine Auflösung von Cäsiumfluorid in allen Lösungsmitteln, die Protonen abspalten können, eine Verringerung der Acidität hervorrufen. Das ist in der Tat der Fall. Löst man in wasserfreier

¹⁾ H. MEERWEIN, l. c.

Ameisensäure, die durch ein paar Körnchen Methylviolett gelb gefärbt ist, etwas Cäsiumfluorid auf, so schlägt die Farbe des Indikators von gelb nach grün um. Das gleiche Verhalten zeigen Eisessig, wasserfreie Buttersäure und Formamid. Eisessig und wasserfreie Buttersäure werden durch Thymolblau rot gefärbt. Auf Zusatz von Cäsiumfluorid tritt Gelbfärbung auf. Formamid ist gegen Bromthymolblau sauer. Löst man in dem Formamid etwas Cäsiumfluorid auf, so schlägt die Farbe des Indikators von gelb nach grün um. Kaliumfluorid verhält sich ähnlich, nur sind die Effekte schwächer. In allen Fällen tritt eine Verschiebung der Indikatorfarbe nach der alkalischen Seite ein. In Anlehnung an die Verhältnisse in wäßriger Lösung muß man annehmen, daß sich die Fluoride an die Säuremoleküle in der Weise anlagern, daß das Fluoratom durch Nebenvalenz an das Wasserstoffatom der Carbonsäure gebunden wird.

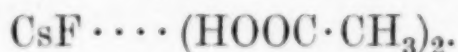


Die Deformation der Säuremoleküle durch das Cäsiumfluorid äußert sich in einer Lockerung der Bindung zwischen Wasserstoffatom und Säurerest und kann zu einer Abspaltung von Säureanionen führen:



Durch die Vergrößerung der Konzentration der Säureanionen wird das Dissoziationsgleichgewicht der Säure in dem Sinne verschoben, daß die Konzentration der Wasserstoffionen verringert wird.

Daß sich Cäsiumfluorid an Carbonsäuren anlagern kann, geht daraus hervor, daß es gelungen ist, eine Molekülverbindung von Cäsiumfluorid und Eisessig darzustellen, die die Zusammensetzung $\text{CsF} \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ hat und folgendermaßen formuliert werden muß:



Daß Cäsiumfluorid zwei Moleküle Eisessig bindet, beruht auf der Assoziation der Eisessigmoleküle und findet seine Parallele in der von H. MEERWEIN¹⁾ dargestellten Anlagerungsverbindung von Borfluorid an Eisessig, die die entsprechende Zusammensetzung $\text{BF}_3 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$ hat.

Beschreibung der Versuche

Darstellung der Metallhaloide

Die meisten käuflichen Metallhaloide, auch die analysenreinen Präparate, enthalten geringe Mengen von basischem oder saurem

¹⁾ H. MEERWEIN, l. c.

Salz. Für die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration sind natürlich nur solche Präparate brauchbar, die völlig neutral sind. Daher wurden die sämtlichen, für diese Messungen benutzten Präparate nach der von MEERWEIN¹⁾ angegebenen Methode mit Jodid-Jodatlösung auf einen etwaigen Gehalt an basischem oder saurem Salz geprüft.

Goldchlorid wurde nach M. E. DIEMER²⁾, Platinchlorid nach L. WÖHLER³⁾, Zinkchlorid und Zinkbromid nach H. MEERWEIN¹⁾ dargestellt. Goldblech wurde von der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt, Zweigniederlassung Pforzheim, Platinchlorwasserstoffsäure von W. C. HERAEUS in Hanau leihweise überlassen, wofür diesen Firmen auch an dieser Stelle nochmals gedankt sei. Bei Cadmiumchlorid, Cadmiumbromid, Calciumchlorid und Lithiumchlorid wurden als Ausgangsprodukte reine Kahlbaumpräparate genommen, die unter Zusatz von etwas Halogenwasserstoffsäure in Wasser gelöst wurden. Die Lösungen wurden durch vorsichtiges Erhitzen in einem trockenen, CO₂-freien Luftstrom langsam eingedampft und der Rückstand dann unter vermindertem Druck auf etwa 125° erhitzt. Cäsiumfluorid wurde nach C. CHABRIÉ⁴⁾ aus Cäsiumcarbonat und Flußsäure dargestellt. Die übrigen Haloide wurden durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Leitfähigkeitswasser gereinigt.

Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration

Die Wasserstoffionenkonzentration der wäßrigen Metallsalzlösungen wurde in der Regel elektrometrisch mit der Gas- oder mit der Chinhydron- bzw. der Hydrochinhydron-elektrode bestimmt. Da es sich um ungepufferte Lösungen handelte, konnten reproduzierbare Ergebnisse nur durch sorgfältigste Reinigung von Reagenzien, Elektroden und Gefäßen erhalten werden. Als geeignete Gaselektrode erwies sich eine blank platinierter⁵⁾, oder besser noch eine irridierte Goldblechelektrode.⁶⁾ Auch mit Chinhydron- und Hydrochinhydron-elektroden wurden unter Einhaltung der Angaben von I. M. KOLTHOFF⁷⁾ gute Ergebnisse erzielt. In Lösungen etwa von Säurestufe 6

¹⁾ H. MEERWEIN, l. c.

²⁾ M. E. DIEMER, Journ. Am. chem. Soc. **35** (1913), 552.

³⁾ L. WÖHLER, Z. Elektrochem. **15** (1909), 770.

⁴⁾ C. CHABRIÉ, Compt. rend. **132** (1901), 678.

⁵⁾ F. KOHLRAUSCH, Lehrb. d. prakt. Physik, 14. Aufl. (1923), 46.

⁶⁾ G. N. LEWIS, BRIGHTON u. SEBASTIAN, Journ. Am. chem. Soc. **39** (1917), 2245.

⁷⁾ I. M. KOLTHOFF, Biochem. Ztschr. **183** (1927), 434.

ab bis zum Neutralpunkt war die Chinhydronelektrode zuverlässiger, als die Hydrochinhydronelektrode. In diesen Lösungen war die Salzkonzentration so gering, daß der sonst bei der Chinhydronelektrode zu berücksichtigende Salzfehler vernachlässigt werden konnte. Alle diese Elektroden gaben innerhalb der Fehlergrenze übereinstimmende Werte. Als Bezugselektrode diente eine Normalkalomelektrode. Die Einstellung des Potentials erfolgte in der Regel innerhalb weniger Minuten, in selteneren Fällen erst nach etwa einer Stunde.

Die zahlenmäßige Auswertung der elektrometrischen Messungen wird dadurch beeinträchtigt, daß über die Größe der Ionenaktivität in den konzentrierten Lösungen nichts Sicheres ausgesagt werden kann. Ferner ist in den gemessenen Potentialdifferenzen noch das Flüssigkeitspotential zwischen den beiden Halbelektroden enthalten, dessen Größe rechnerisch nicht zu erfassen ist. Um eine mechanische Vermischung der aneinander grenzenden Lösungen und damit eine zeitliche Änderung des Flüssigkeitspotentials möglichst einzuschränken, wurde als Zwischengefäß ein *H*-Rohr genommen, in dessen Schenkel Glassinterplatten eingeschmolzen waren, so daß die beiden Lösungen nur in diesen Glassinterplatten mit dem Zwischenelektrolyt in Berührung kamen. Es ist anzunehmen, daß bei kleineren und mittleren Konzentrationen das Flüssigkeitspotential durch Anwendung der BJERRUM'schen Extrapolationsmethode¹⁾ hinreichend klein wird. Bei höheren Konzentrationen bietet aber auch dieser Weg keine Gewähr für eine angenäherte Elimination. In diesen Fällen wurden deshalb die Messungen mit verschiedenen Zwischenlösungen ausgeführt, und zwar außer mit 3,5 n-Kaliumchloridlösung mit gesättigten Lösungen von Ammoniumnitrat²⁾ und Lithiumacetat.³⁾ Obwohl mit allen drei Zwischenlösungen bis auf wenige Millivolt gleiche Potentialdifferenzen gemessen wurden, geht daraus natürlich nicht hervor, daß das Flüssigkeitspotential eliminiert ist. Aber auch auf andere Weise ist es nicht möglich, das Flüssigkeitspotential bei hochkonzentrierten Lösungen ganz zu eliminieren oder seine Größe annähernd genau abzuschätzen. Daß aber auch in konzentrierten Lösungen der Unsicherheitsfaktor der elektrometrischen Bestimmung, der auf unserer

¹⁾ N. BJERRUM, Z. phys. Chem. **53** (1905), 428 u. Z. Elektrochem. **17** (1911), 389.

²⁾ A. CUMMING, Z. Elektrochem. **13** (1907), 17.

³⁾ C. DRUCKER, Z. phys. Chem. **125** (1927), 394.

Unkenntnis über die Größe der Ionenaktivität und des Flüssigkeitspotentials beruht, in erträglichen Grenzen bleibt, kann aus der bereits erwähnten befriedigenden Übereinstimmung zwischen der polarimetrischen und der elektrometrischen Methode geschlossen werden.

Darstellung der Oxoniumsalze der Metallsalzhidraten

Die Dioxan- und Cineolsalze der sauren Metallsalzhidraten wurden nach einer der folgenden drei Methoden dargestellt:

I. Aus den konzentrierten wäßrigen Metallsalzlösungen wurden die Oxoniumsalze durch Dioxan sofort, durch Cineol, das sich mit der wäßrigen Lösung nicht mischte, erst nach Schütteln ausgefällt. In einigen Fällen erwärmten sich die Lösungen sehr stark und erstarrten beim Abkühlen. Der Niederschlag wurde abgenutscht, auf Ton gestrichen und über A-Kohle und, falls die Substanz hygroskopisch war, über Calciumchlorid getrocknet.

II. Die wasserfreien Metallhaloide wurden in Äther, Aceton oder einem indifferenten Lösungsmittel gelöst. Dieser Lösung wurden unter Kühlung stöchiometrische Mengen von Wasser und Dioxan bzw. Cineol zugesetzt, worauf die Oxoniumsalze ausfielen. Der Niederschlag wurde filtriert, mit dem Lösungsmittel gewaschen und über Calciumchlorid und A-Kohle getrocknet. Bei den Platin- und Goldsalzen mußte sehr schnell gearbeitet werden, da die entstehenden Verbindungen durch überschüssiges Lösungs- und Fällungsmittel leicht reduziert wurden.

III. Die wasserfreien Metallhaloide wurden unter Kühlung mit den berechneten Mengen von Wasser und Dioxan bzw. Cineol verrieben. Nach gutem Durchmischen ließ man ein paar Stunden stehen; dann wurde der Kristallbrei auf Ton gestrichen und über Calciumchlorid und A-Kohle getrocknet. Bei der Darstellung der Dioxansalze von Calciumchlorid, Zinkbromid und Zinkjodid entstanden unter Erwärmung zunächst klare Lösungen, aus denen nach einiger Zeit die Dioxanverbindungen auskristallisierten.

Die nach diesen Methoden dargestellten Verbindungen sind in Wasser und in Alkoholen sehr leicht löslich, meist allerdings unter Zersetzung. Geringer ist die Löslichkeit in Äther und Aceton, aus denen sie umkristallisiert wurden. In indifferenten Lösungsmitteln sind die Oxoniumsalze unlöslich.

Übersicht über die Oxoniumsalze der Metallsalzhydrate

Bezeichnung des Salzes	Formel	Darstellung nach Methode	Analyse					Bemerkungen
			%					
Dioxansalz des Kupferchloridhydrats	$\left[\begin{array}{c} \text{Cl}_2 \\ \text{Cu} \text{ OH}_2 \\ \text{OH} \end{array} \right] \text{H} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	I	Cu Ber.: 24,6 Gef.: 24,5	Cl 27,4 27,3	C 18,5 18,3	H 4,68 4,95	Hellblaugrüne Nadeln, luftbeständig. Leichtlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Aceton, unlöslich in Äther, Benzol.	
Dioxansalz des Manganchlorürdihydrats	$\left[\begin{array}{c} \text{Cl}_2 \\ \text{Mn} \text{ OH}_2 \\ \text{OH} \end{array} \right] \text{H} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	I	Mn Ber.: 22,0 Gef.: 22,0	Cl 28,4 28,2	C 19,2 19,3	H 4,84 4,53	Schwach rosa gefärbte, hygroskopische Kristalle. Leichtlöslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Aceton.	
Dioxansalz des Nickelchlorürdihydrats	$\left[\begin{array}{c} \text{Cl}_2 \\ \text{Ni} \text{ OH}_2 \\ \text{OH} \end{array} \right] \text{H} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	III	Ni Ber.: 23,2 Gef.: 23,4	Cl 28,0 28,0			Gelbgrüne Kristalle; löslich in Wasser, Alkohol und Glykol, unlöslich in Äther und Aceton.	
Dioxansalz des Kobaltchlorürdihydrats	$\left[\begin{array}{c} \text{Cl}_2 \\ \text{Co} \text{ OH}_2 \\ \text{OH} \end{array} \right] \text{H} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	III	Co Ber.: 23,2 Gef.: 23,0	Cl 27,9 27,8			Hellrosagefärbte Kristalle; löslich in Wasser, mit blauer Farbe in Alkohol und Aceton, unlöslich in Äther.	
Dioxansalz des Calciumchloridhydrats	$\left[\begin{array}{c} \text{Cl}_2 \\ \text{Ca} \text{ OH}_2 \\ \text{OH} \end{array} \right] \text{H} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	III	Ca Ber.: 18,5 Gef.: 18,6	Cl 32,7 32,8			Farblose Kristalle; löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Äther und Aceton.	
Dioxansalz des Lithiumchloridhydrats	$\left[\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{Li} \text{ OH} \end{array} \right] \text{H} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	I	Li Ber.: 4,67 Gef.: 4,71	Cl 23,9 23,8			Farblose, hygroskopische Kristalle. Löslichkeit wie bei der Calciumchloridverbindung.	
Dioxansalz d. Di-Lithiumbromidhydrats	$[(\text{LiBr})_2\text{O}](\text{H} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2$	I	Li Ber.: 3,51 Gef.: 3,54	Br 43,5 43,6			Farblose Kristalle. Löslichkeit wie bei der Calciumchloridverbindung.	
Dioxansalz des Lithiumjodidhydrats	$\left[\begin{array}{c} \text{J} \\ \text{Li} \text{ (OH)}_2 \end{array} \right] (\text{H} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2$	I	J Ber.: 36,7 Gef.: 36,9				Farblose Kristalle, die beim Stehen über konzentrierter H_2SO_4 Wasser verlieren. Löslichkeit wie bei der Calciumchloridverbindung.	

H_2SO_4 Wasser verlieren. Löslichkeit wie bei der Calciumchloridverbindung.

Gef.: 36,9

Dioxansalz des Natriumjodidhydrats	$[\text{Na}^{\text{J}}(\text{OH})_2](\text{H} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2$	I	Na Ber.: 6,36 Gef.: 6,35	J 35,0 35,2	Farblose, hygroskopische Kristalle. Löslichkeit wie bei der Calciumchloridverbindung.		
Dioxansalz des Zinntetrachloridhydrats	$[\text{Sn}^{\text{Cl}_4}(\text{OH})_2](\text{H} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2$	II	Sn Ber.: 25,2 Gef.: 25,2	Cl 29,9 29,8	Farblose Kristalle, aus Aceton umkristallisiert, die sich in Wasser völlig klar lösen. Erst beim Kochen allmähliche Trübung.		
Saures Cineolsalz des Zinkchloridhydrats	$[\text{Zn}^{\text{Cl}_2}(\text{OH})_2]\text{H} \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{H} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	I	Zn Ber.: 18,7 Gef.: 18,9	Cl 20,2 19,9	Farblose, hygroskopische Kristalle; löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Aceton; unlöslich in Petroläther.		
Cineolsalz des Zinkbromidhydrats	$2\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	I	Zn Ber.: 13,3 Gef.: 13,6	Br 32,4 32,4	Farblose, hygroskopische Kristalle. Löslichkeit wie bei der Zinkchloridverbindung.		
Cineolsalz des Zinkjodidhydrats	$(\text{ZnJ}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$	I	Zn Ber.: 11,3 Gef.: 11,1	J 44,0 43,5	C 31,3 31,5	H 5,24 5,14	Farblose, nur wenig hygroskopische Kristalle. Löslichkeit wie bei der Zinkchloridverbindung.
Dioxansalz d. Zinkbromidhydrats	$[\text{Zn}^{\text{Br}_2}(\text{OH})_2]\text{H} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	III	Zn Ber.: 18,7 Gef.: 18,6	Br 45,8 45,8	Farblose, hygroskopische Kristalle. Löslichkeit wie bei der Zinkchloridverbindung.		
Dioxansalz des Di-Zinkjodidhydrats	$[(\text{ZnJ}_2)_2\text{O}](\text{H} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)_2$	III	Zn Ber.: 15,7 Gef.: 15,7	J 61,0 61,1	Farblose, etwas hygroskopische Kristalle. Löslichkeit wie bei der Zinkchloridverbindung.		
Dioxansalz d. Goldchloridhydrats	$[\text{Au}^{\text{Cl}_3}(\text{OH})]\text{H} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	II	Au Ber.: 48,2 Gef.: 48,3	Cl 25,9 25,6	Gelbe Würfel, löslich in Wasser, Alkohol, Äther, Aceton und Essigester, umkristallisiert aus Äther.		
Cineolsalz d. Goldchloridhydrats	$[\text{Au}^{\text{Cl}_3}(\text{O})](\text{H} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O})_2$	II	Au Ber.: 30,5 Gef.: 30,3	Cl 16,9 17,1	Hellgelbe Kristalle. Löslichkeit wie bei dem anderen Goldchloridsalz.		
Dioxansalz des Platinchloridhydrats	$[\text{Pt}^{\text{Cl}_4}(\text{OH})_2]\text{H} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	II	Pt Ber.: 42,3 Gef.: 42,0		Gelbe Nadeln. Löslichkeit wie bei den Goldchloridverbindungen.		

Darstellung der Cäsiumfluorideisessigverbindung

Aus einer Lösung von Cäsiumfluorid in Eisessig scheiden sich beim Stehen über festem Ätzkali Kristalle aus, die unter Feuchtheitsausschluß filtriert und über Ätzkali getrocknet werden. Farblose, sehr hygroskopische Nadeln von der Zusammensetzung $\text{CsF} \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$, die beim Erhitzen den Eisessig wieder abgeben.

Cs Ber.: 48,9% Gef.: 49,1%

Zusammenfassung

1. Die Fähigkeit zur Bildung von Aquosäuren ist nicht auf die Edelmetallhaloide beschränkt. Auch eine Reihe anderer Metallhaloide können saure Hydrate bilden.

2. Die Acidität der wäßrigen Lösungen verschiedener Metallhaloide ist in Abhängigkeit von der Konzentration bestimmt worden. Von zahlreichen Metallhaloidhydraten sind Oxoniumsalze mit Dioxan und Cineol dargestellt worden.

3. Ordnet man die Metallchloride nach dem Säuregrad äquimolarer Lösungen, so findet man, daß die Neigung zur Bildung von Aquosäuren am stärksten bei den ausgesprochen homöopolaren Metallhaloiden ist und mit zunehmendem polarem Charakter abnimmt. Die Haloide der am stärksten elektropositiven Metalle können keine Aquosäuren mehr bilden.

4. Ein Vergleich der Anordnung der Metallchloride nach dem Säuregrad äquimolarer Lösungen mit der Ionisierungsspannung der Metalle zeigt, daß die Tendenz der Metallhaloide, Aquosäuren zu bilden, mit der Höhe der Ionisierungsspannung der Metalle parallel läuft.

5. Die Neigung zur Bildung saurer Hydrate nimmt von den Chloriden zu den Jodiden zu. Entsprechend wird die Elektronenaffinität der Halogenatome in der gleichen Reihenfolge kleiner.

6. Die sauren Eigenschaften der Metallhaloidhydrate sind um so stärker ausgeprägt, je kleiner das Volumen und je höher die Wertigkeit des Metallatoms ist.

7. Die Beständigkeit der Metallhaloidhydrate gegen Wasser ist sehr verschieden. Die Hydrate der meisten ausgesprochen homöopolaren Metallhaloide, wie Zinntetrachlorid und Antimonpentachlorid, werden durch Wasser sofort zersetzt. Die saure Natur ihrer Hydrate konnte jedoch durch die Darstellung von Oxoniumsalzen bewiesen werden. Die Aquosäuren der Edelmetallhaloide sind auch in wäßriger Lösung beständig. Mit zunehmendem polarem Bau der Metallhaloide sind ihre Hydrate nur noch in konzentrierter Lösung

beständig und gehen beim Verdünnen in die heteropolar gebauten, neutral reagierenden Aquosalze über. Dieser Übergang erfolgt um so leichter, also bei um so höheren Konzentrationen, je stärker polar das Metallhaloid gebaut ist. Die Anordnung der Metallhaloide nach abnehmender Acidität äquimolarer Lösungen entspricht der Zunahme des polaren Charakters der Metallhaloide. Ausgesprochen heteropolar gebaute Metallhaloide können auch in konzentrierter Lösung keine sauren Hydrate mehr bilden.

8. Daß in den wäßrigen Lösungen Hydrate bestimmter stöchiometrischer Zusammensetzung vorliegen, ist nur bei den Edelmetallhaloiden bewiesen.

9. Die Bildung von „Aquobasen“, die sich nach den Angaben von K. H. MEYER und M. DUNKEL in den wäßrigen Lösungen einiger Alkalifluoride bilden, wird elektrometrisch untersucht. Der Charakter des Cäsiumfluorids als „Anhydrobase“ wird durch Versuche über die Einwirkung von Cäsiumfluorid auf organische Säuren gestützt.

Die vorliegende Arbeit wurde in den Chemischen Instituten der Universitäten Königsberg und Marburg ausgeführt. Herrn Prof. Dr. MEERWEIN, der die Anregung zu dieser Arbeit gab und die Mittel der Institute zur Verfügung stellte, bin ich für sein reges Interesse an der Arbeit, sowie für wertvolle Ratschläge zu großem Dank verpflichtet.

Marburg a. d. Lahn, *Chemisches Institut der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 12. August 1932.

Die Eigenschaften flüchtiger Hydride

II. Gewinnung von reinem Schwefelwasserstoff, Tensionen und Dichten

(Das Atomgewicht des Schwefels)

Von ALFONS KLEMENC und OTTO BANKOWSKI

Mit 3 Figuren im Text

Bei den Arbeiten mit reinen Gasen ist es oft schwer, deren Reinheitsgrad festzustellen. Beim Schwefelwasserstoff versuchen wir auf dem in der Arbeit dargelegten Weg darüber eine Aufklärung zu gewinnen. Wir messen sehr genau seine Dichte; ergibt sich daraus ein Wert, welcher mit dem Atomgewicht des Schwefels übereinstimmt, der auf einem anderen (gewichtsanalytischen) Wege gefunden wird, so folgt daraus zweifellos ein hoher Reinheitsgrad des Schwefelwasserstoffes.¹⁾ Umgekehrt erfährt durch diese Untersuchung die gewichtsanalytische Bestimmung eine wertvolle Ergänzung. Mehr kann nicht gesagt werden, denn die Grenzdichtenmethode, welche allein verwendet werden kann, gestattet nicht, den gewichtsanalytischen Wert auf einige Einheiten in 10^4 zu kontrollieren.²⁾ Wir können hier von einer Zusammenstellung der Literatur über die verschiedenen Methoden zur Herstellung von Schwefelwasserstoff absehen, da in Hinblick auf unsere Aufgabe nur in sehr wenigen Fällen die Absicht vorhanden war, reines Gas herzustellen.

Eine vielbenutzte Methode zur Herstellung von reinem Schwefelwasserstoff ergibt sich aus der Einwirkung von Säuren auf Erdalkalisulfide. Es zeigt sich jedoch, daß bei Verwendung von reinstem Bariumsulfid in reiner verdünnter Salzsäure trotz Anwendung aller Vorsichtsmaßregeln (Waschen, Trocknen, Fraktionieren) in einem Zuge kein reines Gas zu gewinnen ist.³⁾

¹⁾ Da die gefundene Dichte eines Gases nicht nur vom Bruchteil der verunreinigenden Gase, sondern auch von deren Molekulargewicht abhängt, ist diese Prüfung nur ein notwendiger, aber kein hinreichender Beweis für seine Reinheit.

²⁾ G. P. BRAXTER, Journ. Am. chem. Soc. 44 (1922), 591.

³⁾ Zuweilen wird versucht, durch Waschen des Schwefelwasserstoffgases mit einer Kaliumhydrosulfidlösung, Kohlendioxyd zu entfernen. Eine einfache Überlegung jedoch zeigt, daß dies nicht möglich ist, denn es beträgt für 25° C:

$$\frac{p_{\text{H}_2\text{S}}}{p_{\text{CO}_2}} = 0,97 \frac{[\text{HS}']}{[\text{HCO}_3']}$$

Das gleiche gilt, wenn von Alkalisulfiden ausgegangen wird, auffallender Weise sind hier die Verunreinigungen besonders groß. Aus diesem Grunde ist es lehrreich, die Zusammenstellung der mit sehr großer Sorgfalt ausgeführten Dichtemessungen von Schwefelwasserstoff anzusehen, welche BAUME und PERROT¹⁾ anführen. Hier zeigt die höchste Dichte der aus Natriumsulfid hergestellte „reinste“ Schwefelwasserstoff, während aus anderen Ausgangsstoffen eine wesentlich niedrigere sich ergibt.²⁾

Nach unseren Ergebnissen muß auch das aus Antimontrisulfid hergestellte Gas Verunreinigungen enthalten, welche durch die gangbaren Reinigungsmethoden nicht heraus zu bekommen sind und LEDUC³⁾ erkannte auch selbst die Mängel dieser Herstellung. Ein reineres Gas dürfte das Schwefeleisen liefern, wenn es mit Schwefelsäure zersetzt wird⁴⁾, doch ist es nicht ausgeschlossen, daß Verunreinigungen durch Kohlenwasserstoffe einer Reinigung erhebliche Schwierigkeiten bereiten.

I. Teil

Die Herstellung des Schwefelwasserstoffes aus den Elementen

Dieser Vorgang ist schon von verschiedenen Seiten beschrieben worden, ohne damit einen sicheren Nachweis für die Reinheit eines so hergestellten Gases erbracht zu haben. Ein Merkmal dieser Reaktion ist die Langsamkeit ihres Verlaufes; POLLITZER⁵⁾ erhielt beim Einleiten von Wasserstoff in siedenden Schwefel 50% Ausbeute, TIEDE und SCHLEEDE⁶⁾ 62%. Nachstehend beschriebene Arbeitsmethode gibt nahezu 100% Ausbeute.

Der Apparat (Fig. 1a). Eine Wasserstoffflasche ist über ein Strömungsmanometer *S* an die Apparatur angeschlossen. Es ist *ü* ein Sicherheitsventil, 1 und 2 sind zwei mit reiner Kalilauge (2 n.) gefüllte große Waschflaschen. Dann folgt das eigentliche Reaktionsrohr *R*, von der in der Figur zu ersiehenden Form, in welches das Einleitungsrohr endet. Schräg nach oben ist das Rohr *r—b* von 2,5 cm lichter Weite und 150 cm Länge angeschmolzen. Über diese Röhre

¹⁾ BAUME u. PERROT, Journ. chim. physique 6 (1908), 611.

²⁾ Übrigens geben BAUME und PERROT an, daß Schwefelwasserstoffgas Quecksilber angreift. Das können wir ganz und gar nicht bestätigen. Nach monatelangem Stehen greift das von uns hergestellte Gas die blanke Quecksilberfläche nicht an. Vgl. übrigens LILIENFELD u. WHITE, Journ. Am. chem. Soc. 52 (1930), 885; ROBERTS, Journ. Am. chem. Soc. 53 (1931), 1810.

³⁾ A. LEDUC, Ann. chim. phys. [8] 19 (1910), 469.

⁴⁾ MC INTOSH u. B. D. STEELE, Z. phys. Chem. 55 (1906), 129.

⁵⁾ F. POLLITZER, Z. anorg. Chem. 64 (1909), 121.

⁶⁾ E. TIEDE u. A. SCHLEEDE, Ber. 53 (1920), 1725.

wird ein elektrischer Ofen geschoben. Die Röhre enthält auf einer Länge von 80 cm ausgeglühte Bimssteinstückchen von Erbsengröße. Der Bimsstein wurde mit konzentrierter Salzsäure, dann mit verdünnter Schwefelsäure und hierauf mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorid- und Sulfatreaktion gekocht. Dann wurde er zuerst im Stickstoff, später im Wasserstoffstrom ausgeglüht, im letzteren erkalten gelassen und dann in das Rohr eingefüllt. In der Mitte zwischen dem Ofen und dem oberen Rohrende wurde um dieses eine vom Wasser durchflossene Bleispirale gelegt. Etwa 10 cm vor dem Gummistopfen befand sich oben im Rohr ein dichter Wattebausch. An dieses Reaktionsgefäß schlossen sich 4 Waschflaschen, 3, 4, 5 und 6, wie aus der Figur zu ersehen. Die erste enthält reines Wasser, die zweite und dritte Wasser und Glassplitter, die vierte Watte. Alle Glasteile sind verschmolzen, Gummiverbindungen nur dort angewendet, wo kein Schaden durch sie angerichtet werden konnte (Fig. 1a).

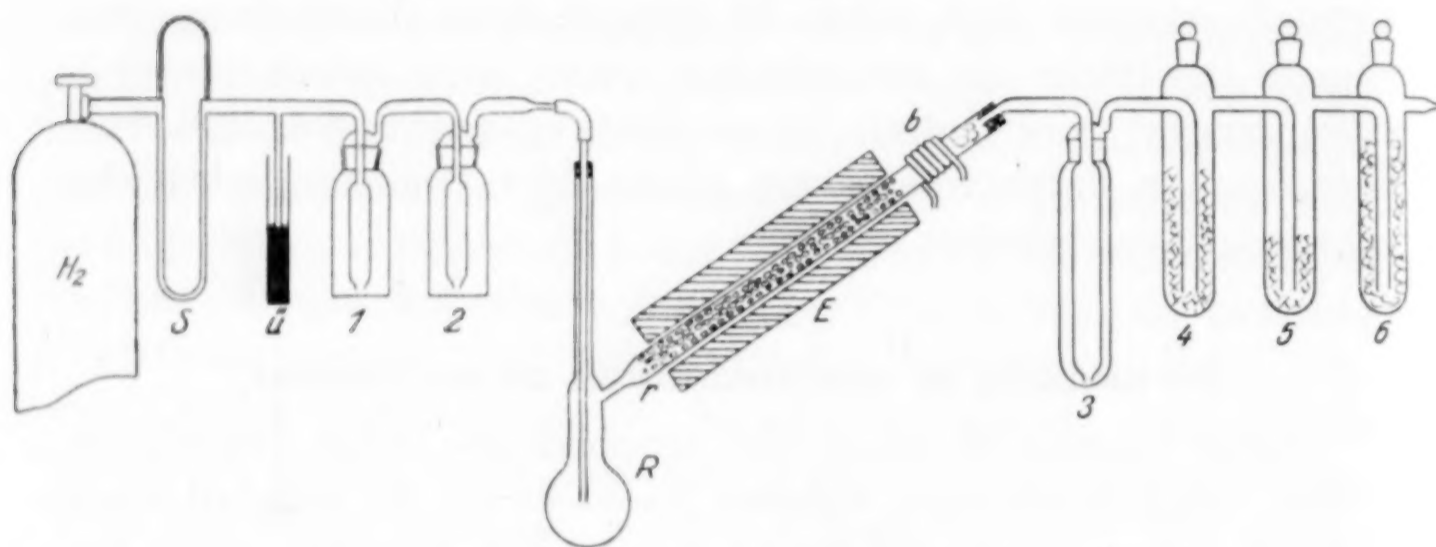


Fig. 1a (Fortsetzung vgl. Fig. 1b)

Die verwendeten Gase, Stickstoff und Wasserstoff, wurden Stahlflaschen entnommen, Schwefel purissimum crist. (KAHLBAUM) wurde aus reinstem Schwefelkohlenstoff 6mal umkristallisiert, dann je 2 Stunden bei 100°, 200° und 300° C in einem Kjeldahlkolben im Stickstoffstrom erhitzt, auf gleiche Weise im Wasserstoffstrom behandelt und schließlich 3 Stunden lang im Wasserstoffstrom auf 400° erhitzt. Dieser so erhaltene Schwefel konnte unter Ausschluß von Sauerstoff stundenlang gekocht werden und ergab nach dem Erkalten immer wieder schöne hellgelbe Kristalle, ohne die mindeste Verfärbung. 20 g davon gaben weder beim Sublimieren, noch beim Verbrennen einen wägbaren Rückstand.

Zur Darstellung des Schwefelwasserstoffes wäre nun folgendes zu sagen: Die Beschickung des Kolbens betrug 250 g gereinigten Schwefel. Die Luft wird zuerst mit Stickstoff verdrängt, dann wird Wasserstoff eingeleitet und zugleich der Ofen angeheizt, dessen Temperatur auf 600° gehalten wird. Ist diese erreicht, wird der Schwefel im Kolben zum Sieden gebracht, und das Ausfriergefäß A_1 mit flüssiger Luft gekühlt. Der Wasserstoff setzt sich bald völlig zu Schwefelwasserstoff um. Die Strömungsgeschwindigkeit betrug 8–9 Liter pro Stunde.

Die Flamme unter dem Schwefel ist so zu regulieren, daß der im seitlichen Rohr befindliche Schwefel vollständig verbraucht wird. Trotz aller Vorsicht aber wird vom durchströmenden Schwefelwasserstoff eine Menge Schwefelstaub bis an den Wattebausch herangeführt. Die Temperatur der Kältebäder wurde konstant gehalten und mit einem Penthanthermometer kontrolliert.¹⁾ Wie man sieht, erfolgt die Trocknung des Gases lediglich durch Tiefkühlung. Wir ziehen dieses Verfahren den Trocknungsmitteln prinzipiell vor, Phosphorpentoxyd wäre in diesem Falle ganz besonders gefährlich. Im Ausfriergefäß A_1 scheidet sich der Schwefelwasserstoff in herrlich glänzenden über 2 cm langen breiten Nadeln aus, die senkrecht zur Wandung stehen. Man muß von Zeit zu Zeit hier das Gas flüssig werden lassen, um den Raum voll auszunützen, zugleich läßt man auch etwas Gas absichtlich durch das Barometerrohr h entweichen. Ist A_1 entgültig voll, so öffnet man Hahn a , und schmilzt bei der Verengung

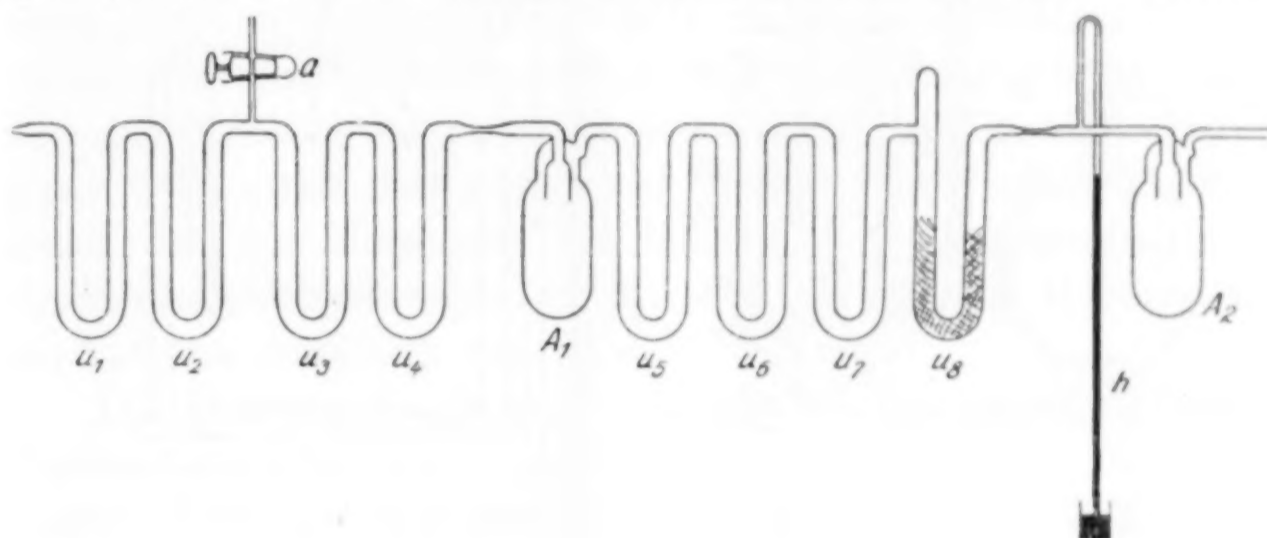


Fig. 1 b (Fortsetzung von Fig. 1 a)

u_4 — A_1 ab. Nun wird A_1 ganz mit flüssiger Luft umgeben und im ganzen System Hochvakuum erzeugt. Die U-Rohre u_5 — u_8 werden mit Kohlensäure-Acetonbädern auf -78° gekühlt. Nach Entfernung der Kühlung bei A_1 werden die ersten Anteile Gas weggepumpt, nun wird A_2 mit flüssiger Luft gekühlt und hier die Mittelfraktion gesammelt, ein in A_1 verbleibender Anteil wird verworfen. Von A_2 erfolgt eine ähnliche Fraktionierung in ein drittes Gefäß und von hier gelangt das Gas in 3 je 25 Liter fassende Glaskolben. Diese waren vorher im Hochvakuum bei vielstündigem Erhitzen auf 350° C gasfrei gemacht worden. Später ausgeführte Tensionsmessungen ergaben gleiche Reinheit des Gases in allen drei Kolben. Wir erhielten nach 18 Stunden 130 Liter Schwefelwasserstoffgas in A_1 . Nach der Fraktionierung hatten wir in den Glaskolben zusammen 80 Liter.

Die Dampfdrucke des Schwefelwasserstoffes

Die Messung des Dampfdruckes erfolgte mit Hilfe eines Apparates, dessen Skizze Fig. 2 darstellt.

Prinzipiell bestand derselbe aus zwei ineinander gestellten großen unver-silberten Dewargefäßen D_1 und D_2 . Im Innersten befand sich in einem Petrolätherbad das Kölbchen K_M mit dem verflüssigten Gas. Es bestand aus Jenaer

¹⁾ $u_1 - 20^\circ$; $u_2 - 40^\circ$; $u_3, u_4 - 60^\circ$ C.

Glas 16 III, dessen enger Stiel auf eine Länge von 10 cm eine Teilung besaß. In dem Raume zwischen dem inneren und dem äußeren Dewargefäß stand Benzin, das mit fester Kohlensäure, die in zwei Metalltaschen T eingetragen wurde, gekühlt werden konnte. Die Kühlung der innersten Badflüssigkeit erfolgte mit entsprechend reguliertem Zufluß von flüssiger Luft [Prinzip HENNING¹⁾] durch den Heber H zu dem in D_1 sich befindlichen Metallring. Mit Hilfe dieser Anordnung

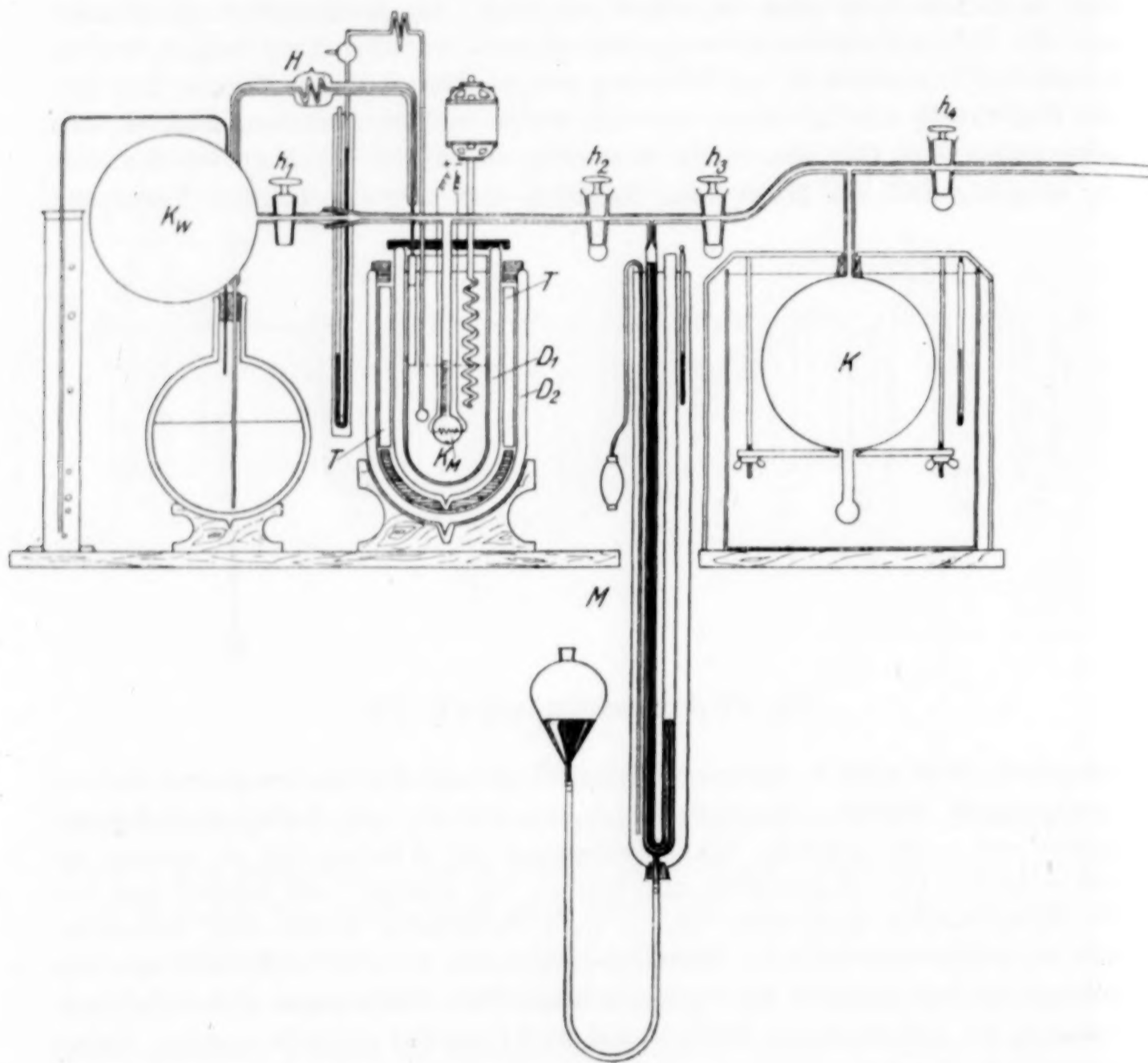


Fig. 2

konnte eine Konstanz der Temperatur erhalten werden, welche für eine sichere Bestimmung der Tensionswerte mehr als hinreichend war. Da diese bei verschiedenen Temperaturen (-120°C bis -60°C) erfolgte, war beim Arbeiten mehr darauf Gewicht gelegt, den Temperaturanstieg im „Thermostaten“ in der Hand zu haben. Die innerste Badflüssigkeit wurde durch einen Glasrührer, von einem Elektromotor getrieben, innigst gemischt. Eine entsprechend angebrachte Beleuchtung gestattete die Beobachtungen am Inhalte vom Kölbchen K_M .

¹⁾ F. HENNING, Ztschr. Instrumentenkunde 33 (1913), 33.

Die Temperaturmessung erfolgte durchaus mit dem Stock-HENNING-Tensionsthermometer, und zwar verwendeten wir Phosphorwasserstoff, Kohlenoxysulfid, Schwefelwasserstoff und Ammoniak. Die Thermometer sind mit aller Sorgfalt, die uns zu Gebote stand, hergestellt worden; soweit es möglich ist, sind die Thermometer in Bädern gleicher Temperatur gegeneinander geprüft worden. Nur das Kohlenoxysulfidthermometer (dessen einer Schenkel offen war) ist von den verwendeten nach einiger Zeit (vermutlich durch Einwirkung von Feuchtigkeit) unbrauchbar geworden.

Die Ablesung des Tensionsdruckes im Kölbchen K_M erfolgte bei geschlossenen Hähnen h_1 und h_3 an dem Manometer M , welches mit einer geeichten¹⁾ Spiegelglasskala in einem Wassermantel bekannter Temperatur stand. Es wurde mit Hilfe des Niveaugefäßes stets auf eine gleiche obere Marke des linken Schenkels eingestellt. Die Gasphase hatte somit stets das gleiche Volumen zur Verfügung, ein Umstand, dem bei Messungen von binären Flüssigkeitsgemischen hohe Aufmerksamkeit zuzuwenden ist. Das verwendete Quecksilber ist im Vakuum destilliert worden.

Die Ablesung des Barometerstandes erfolgte an einem geprüften Stationsbarometer mit Noniusablesung ($\pm 0,05$ mm). Die Thermometer-, Tensions- und Barometerdrucke sind auf 0°C Temperatur der Quecksilbersäule korrigiert.

Es ist ein Druckunterschied von 12—780 mm Hg gemessen worden. Die gefundenen Werte $\log p$, $1/T$ sind auf Millimeterpapier in großem Maßstab aufgetragen worden. Aus der Geraden konnte genau die Tension für runde Temperaturen, ferner auch der Siedepunkt abgelesen werden. Mit den Koordinaten p und $t^\circ\text{C}$ ergibt sich, im Schnittpunkt der Sublimations- und Dampfdruckkurve, der Schmelzpunkt, der auch durch direkte Beobachtung bestimmbar war.

Der reine Schwefelwasserstoff ist im ganzen 5mal gemessen worden, und zwar mit verschiedenen Gasen.

1. Mit reinem Schwefelwasserstoff, der durch Fraktionierung des kohlen-dioxydhaltigen, aus Natriumsulfid bzw. Bariumsulfid und Salzsäure dargestellten Gases gewonnen wurde;
2. mit neuerlich fraktioniertem Gas von 1;
3. mit synthetischem Schwefelwasserstoffgas der ersten Fraktion;
4. mit der Mittelfraktion;
5. mit der letzten Fraktion.

¹⁾ Eichung ausgeführt vom Bundesamt für Eich- und Vermessungswesen in Wien.

Es ergaben alle 5 Messungen identische Werte. Die Abweichungen untereinander waren durchaus klein. Sie stiegen fast nie über 1 mm. Systematische Fehler waren nicht zu beobachten. Aus diesem Grunde gibt die gezogene „beste Gerade“ einen richtigen Wert für die bestimmte physikalische Eigenschaft des Gases.

In der Tabelle 1 sind für runde Temperaturen die Dampfdrucke des Schwefelwasserstoffes zusammengestellt, beginnend mit Werten, welche drei andere Autoren fanden.

Tabelle 1

Temperatur in °C	STEELE u. BAGSTER ¹⁾	Mc INTOSH u. STEELE ²⁾	MAASS u. Mc INTOSH ³⁾	KLEMENC u. BANKOWSKI	Temperatur in °C	STEELE u. BAGSTER ¹⁾	Mc INTOSH u. STEELE ²⁾	MAASS u. Mc INTOSH ³⁾	KLEMENC u. BANKOWSKI
— 120	—	—	—	7,0	— 85	—	181	137	181,2
— 116	—	—	—	11,1	— 80	—	246	200	254,5
— 112	—	—	—	17,4	— 75	351	326	295	350,0
— 108	—	—	22	26,1	— 70	490	432	432	467,2
— 104	—	—	31	38,5	— 65	645	573	554	611,9
— 100	—	—	44	55,3	— 63	709	644	628	678,7
— 95,2	—	—	64	83,0	— 60	—	770	738	788,3
— 90	—	—	96	125,6	—	—	—	—	—

Aus den von uns gemessenen Werten ergibt sich der Schmelzpunkt des Schwefelwasserstoffes $-85,6_1^{\circ}\text{C}$ und der Siedepunkt $-60,7_5^{\circ}\text{C}$. Während der letzte Wert mit den vorhandenen Literaturangaben nicht schlecht übereinstimmt, differiert der Schmelzpunkt von diesen beträchtlich.⁴⁾

Bemerkungen. Es löst flüssiger Schwefelwasserstoff kein Wasser⁵⁾, 6 Vol.-% Wasser ändern nicht merklich die Tension desselben, feine Eiskriställchen bilden dabei den Bodenkörper. Gleiches Verhalten zeigt das System $\text{SH}_2\text{--H}_2\text{O}$, wenn es aus der Dampfphase durch Abkühlung gewonnen wird.

Feinverteiltetes Quecksilber wird von gasförmigem Schwefelwasserstoff nach tagelanger Berührung auch im Sonnenlichte nicht angegriffen. Flüssiges Gas unter diesen Bedingungen greift an.

¹⁾ B. D. STEELE u. BAGSTER, Journ. chem. Soc. **97** (1911), 2607.

²⁾ Mc INTOSH u. B. D. STEELE, Z. phys. Chem. **55** (1906), 129.

³⁾ MAASS u. Mc INTOSH, Proc. Trans. Roy. Soc. Canada **8**, III (1914), 65; **8**, IV (1914), 65.

⁴⁾ Vgl. diesbezügliche Notiz Z. Elektrochem. **38** (1932), 592.

⁵⁾ Dies haben BECKMANN, WAENTIK u. NIESCHER, Z. anorg. Chem. **67** (1910) 17 auch schon gefunden.

Feinster, durch Oxydation des Gases ausgeschiedener Schwefel löst sich in Schwefelwasserstoff auf und bleibt nach dem Abdestillieren desselben zurück.¹⁾

Trockenes Schwefelwasserstoffgas wird von festem Kaliumhydroxyd auch nach tagelangem Stehen nicht angegriffen, es genügt aber eine Beimischung von 2% Sauerstoff, um Sulfidbildung in Gang zu bringen.

Dichte des flüssigen Schwefelwasserstoffes. Die Messung der Flüssigkeitsdichte erfolgte gleichzeitig mit der Tensionsmessung. Da die verwendeten Dewargefäße durchsichtig waren, konnte die Einstellung des Flüssigkeitsmeniskus an dem geteilten Röhrchen von K_M direkt beobachtet werden. Die Teilung ist auf das genaueste zweimal durch Auswägung mit Quecksilber an 12 Stellen geeicht worden (Abweichungen im Mittel $\pm 3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3$). Die Ablesung des Flüssigkeitsstandes in dem Röhrchen erfolgte mit Hilfe eines mit Fadenkreuz versehenen Fernrohres. Die Temperatur der Lösung ist durch den Druck gegeben, den sie im Augenblick der Meniskusablesung besitzt.

Das Gewicht der flüssigen Phase ist bestimmt worden, indem nach Beendigung des Versuches und Entfernung des Thermostaten das Gas in den vollkommen evakuierten gewogenen Kolben K_W (Volumen V) über h_1 einströmen gelassen wurde. Die Wägung erfolgte sorgfältigst mit Gegenkolben (siehe unten S. 361), hingegen konnte weitere Korrektur bezüglich Auftrieb vernachlässigt werden, da die Meßgenauigkeit lediglich von der Ablesung der Teilung von K_M abhängt, die mehr ins Gewicht fällt.

Da Eichung mit Quecksilber erfolgte, flüssiger Schwefelwasserstoff aber die Gefäßwandung benetzt, muß eine Korrektur wegen der Meniskusverschiedenheit angebracht werden. Es ist zur Ablesung der Wert²⁾

$$\frac{\pi}{6} (3 \rho^2 h_1 + 2 \rho^2 h_2 - h_1^3) = 0,0037 \text{ cm}^3 \quad (1)$$

zu addieren. Um das Gewicht der flüssigen Phase genau zu erhalten, ist zu berücksichtigen, daß von G' der Betrag des Gasgewichtes abzuziehen ist, das im Augenblick der Messung (Druck p) über dem Flüssigkeitsmeniskus im Raume h_1 — h_3 sich befindet; ferner ist noch

¹⁾ Gleiche Beobachtung, MC INTOSH, l. c., gegenteilige BECKMANN, l. c.

²⁾ Hg-Kuppe, Kugelkalotte ($h_1 = 0,4 \text{ mm}$), Gasphase an dem Flüssigkeitsmeniskus, Rotationsellipsoid, kleine Achse $h_2 = 1,0 \text{ mm}$, Halbmesser des Röhrchens $\rho = 1,5 \text{ mm}$.

zu bedenken, daß nach dem Einströmenlassen des Gases nach K_W im Raume h_1 — leeres Kölbchen — h_2 eine Gasmenge der Wägung sich entzieht. Die Eichung des Kölbchen K_M und seiner Teilung erfolgte für $273^\circ K$, die Flüssigkeitsdichten jedoch sind im Intervall 190 — $212^\circ K$ bestimmt. Dies erfordert die Kenntnis des kubischen Ausdehnungskoeffizienten von Jenaglas 16, III, welches von W. H. KEESOM und A. BIJL¹⁾ zu $25 \cdot 10^{-6}$ bestimmt worden ist.

Es beträgt nach Berücksichtigung aller dieser Größen die Dichte des flüssigen Schwefelwasserstoffes D :

$$D = \frac{760 \cdot G (V + v_1) - V v_2 p d}{760 V [\bar{v} (1 + 25 \cdot 10^{-6} t) + 0,0037]} g \cdot \text{cm}^{-3}. \quad (2)$$

G = Gewicht der im Kolben K_W gewogenen Gasmenge.

V = Volumen des Kolbens K_W .

v_1 = Volumen zwischen h_1 — leeres Kölbchen — h_2 .

v_2 = Volumen zwischen h_1 — Flüssigkeitsmeniskus — Quecksilberkuppe in M — h_3 .

\bar{v} = Volumen der flüssigen Phase, direkte Ablesung nach Eich-tabelle ohne Korrektur.

t = Temperatur in $^\circ\text{C}$, bei welcher \bar{v} abgelesen.

d = Dichte des Schwefelwasserstoffgases bei 0°C .

0,0037 = Meniskuskorrektur.

Es sind zwei Messungsreihen in verschiedenen Flüssigkeitskölbchen K_M gemacht worden. Von 47 bestimmten Punkten streuten 37 weniger als $1/2$ ‰ von dem gezogenen Mittel ab. In der Tabelle finden sich neben den Werten von Mc INTOSH und STEELE²⁾ die von uns gefundenen unter d_T vor.

Tabelle 2

Temperatur ($^\circ\text{KELVIN}$)	MC INTOSH	d_T	Temperatur ($^\circ\text{KELVIN}$)	MC INTOSH	d_T
190	1,004	0,9888	200	0,987	0,9714
192	1,001	0,9854	202	0,984	0,9680
194	0,998	0,9816	204	0,980	0,9644
196	0,994	0,9784	206	0,976	0,9609
198	0,991	0,9748	208	0,973	0,9574
			210	0,970	0,9539
			212	0,967	0,9504

Die Werte können nach der Gleichung im Intervalle von 190 bis $212^\circ K$

$$d_T = 0,9496 [1 + 0,0018397 (212,45 - T)] \quad (3)$$

berechnet werden.

¹⁾ W. H. KEESOM u. A. BIJL, Com. Leiden, **32** (1929), 1164.

²⁾ Mc INTOSH u. B. D. STEELE, l. c.

II. Teil

Dichte des Schwefelwasserstoffgases und das daraus gefundene Atomgewicht des Schwefels

A. Reduktion der Messungen auf den idealen Gaszustand und die Berechnung des Molekulargewichtes

Wir benutzen die Grenzdichtenmethode, wie sie besonders von GUYE und seiner Schule angewendet worden ist.¹⁾ Sie beruht bekanntlich auf der linearen Beziehung 1 [in (4)], deren unbekannte Glieder $(p v)_{\text{ideal}}$ und b aus den experimentell bei verschiedenen Drucken gemessenen Werten von $(p v)_{\text{real}}$ und p in mm Hg ermittelt werden können. Aus einer Reihe solcher experimenteller Messungen an einem bestimmten Gase wird dann definitionsgemäß die Gleichung 3 in (4) aufgestellt, in welcher also $(1 + \lambda)$ für das Gas eine individuelle Größe ist. Von der Genauigkeit dieses Wertes hängt letzten Endes die Genauigkeit der Bestimmung des Atomgewichtes aus den Gasdichtemessungen ab.

In einem besonderen Falle bei einer Messung eines Gases, dessen Wert $(1 + \lambda)$ bekannt ist, haben wir also folgende Gleichungen zu berücksichtigen:

$$\left. \begin{array}{l} 1. (p v)_{\text{real}} = (p v)_{\text{ideal}} - p \cdot b \\ 2. (760 \cdot v)_{\text{real}} = (760 \cdot v)_{\text{ideal}} - 760b \\ 3. 1 + \lambda \equiv \frac{(p v)_{\text{ideal}}}{(760 \cdot v)_{\text{real}}} \\ 4. (760 \cdot v)_{\text{ideal}} = (p v)_{\text{ideal}} \text{ (exakte Gültigkeit des Boyle-Mariotte-Ges.)} \end{array} \right\} \quad (4)$$

Daraus erhält man die unter den gegebenen Voraussetzungen allgemeine Beziehung

$$(p v)_{\text{real}} = (p v)_{\text{ideal}} \left[1 - \frac{p \lambda}{760(1 + \lambda)} \right]. \quad (5)$$

Hat man das Gas bei dem Druck p und dem Volumen v gemessen und man will das Volumen $V_{760}^{(i)}$ kennen²⁾, welches das Gas bei einem Drucke von 760 mm Hg haben müßte, wenn es ideales Verhalten zeigen würde, so findet man aus der letzten Gleichung und 4:

¹⁾ A. GUYE, Journ. chim. physique 17 (1919), 141; A. GUYE u. T. BATUECAS, Journ. chim. physique 20 (1923), 312; T. BATUECAS, G. MAVERICK u. C. SCHLATTER, Journ. chim. physique 22 (1925), 131.

²⁾ Es ist natürlich $V_{760}^{(i)} = v$ in dem Produkte $(p v)_{\text{ideal}}$.

$$V_{760}^{(i)} = \frac{(p v)_{\text{real}} (1 + \lambda)}{760 (1 + \lambda) - p \lambda}; \quad (6)$$

$$V_{760}^{(r)} = \frac{V_{760}^{(i)}}{1 + \lambda}. \quad (7)$$

Die Messungen der Werte von p und v zur Atomgewichtsbestimmung werden stets bei 0°C ausgeführt. Im folgenden gelten daher $V_{760}^{(r)}$, $V_{760}^{(i)}$ für diese Temperatur.

Beträgt G das Gewicht des Gases, so findet man $d^{(i)}$, die ideale Dichte desselben, bei 0°C :

$$d^{(i)} = \frac{G}{V_{760}^{(i)}} = \frac{G}{V_{760}^{(r)} (1 + \lambda)} = \frac{d'}{1 + \lambda}. \quad (8)$$

Wir ersetzen das ideale Volumen $V_{760}^{(i)}$ durch das reale $V_{760}^{(r)}$, was einfach durch Einsetzung von $p = 760$ in der Gleichung 6 gemacht werden kann. Das Verhältnis $G/V_{760}^{(r)} = d'$ bedeutet die Dichte des Gases bei 0°C und 760 mm Hg, gültig für die Meereshöhe H und den Breitengrad des Ortes, an welchem die Bestimmung von G und $V_{760}^{(r)}$ gemacht worden ist.

Das Molekulargewicht M eines Gases findet man an demselben Orte der Erdoberfläche mit Sauerstoff als Grundlage für die Atomgewichtsbestimmungen, wenn dessen Dichte an diesem gleichen Orte d'_{O_2} beträgt, aus der Beziehung:

$$M = \frac{32,000}{d_{\text{O}_2}^{(i)}} d^{(i)} = \frac{32,000 (1 + \lambda_{\text{O}_2})}{d'_{\text{O}_2} (1 + \lambda)} d'. \quad (9)$$

Hier ist der Wert von $1 + \lambda_{\text{O}_2}$, der nach der Definitionsgleichung 3 in (4) für Sauerstoff bei 0°C gefundene.¹⁾

Diese Gleichung wird noch anders geschrieben. Multipliziert man Zähler und Nenner mit 10^3 , so erhält man:

$$M = \frac{32,000 (1 + \lambda_{\text{O}_2})}{d'_{\text{O}_2} \cdot 10^3} \cdot \frac{L'}{(1 + \lambda)} = [R] \frac{L'}{(1 + \lambda)}. \quad (10)$$

$$[R] = \frac{32,000 (1 + \lambda_{\text{O}_2})}{d'_{\text{O}_2} \cdot 10^3}. \quad (11)$$

$[R]$ ist das Molvolumen in Litern, welches 32,000 g Sauerstoff bei 0°C und 760 mm Hg in der Meereshöhe H und auf dem Breitengrade des Ortes einnehmen würde, wenn Sauerstoff als Gas ideales Verhalten zeigte. L' ist das Gewicht von 1 Liter Gas bei 0°C und 760 mm Hg unter den gleichen experimentellen Bedingungen.

¹⁾ $(1 + \lambda)$ ist stets seinem numerischen Werte nach unabhängig von der geographischen Lage des Ortes.

Wie man sieht, muß die Berechnung des Molekulargewichtes M so erfolgen, daß Werte von $d_{O_2}^{(i)}$ und $d^{(i)}$, die unter gleichen experimentellen Bedingungen (Höhe über dem Meere und Breitengrad) gefunden sind, in die Gleichung eingesetzt werden.

Man bezieht daher d_{O_2} , d oder die entsprechenden Litergewichte L_0 auf das Meeresniveau und 45° Breite, an welcher die Erdschwere $980,616 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-2}$ beträgt; dies macht man, um Messungen, die an verschiedenen Punkten der Erdoberfläche ausgeführt worden sind, allgemein direkt verwertbar zu machen.¹⁾

In diesem Falle ist dann die Konstante $[R]$, da sie nun mit dem Werte d_{O_2} berechnet ist, selbstverständlich ihrem numerischen Werte nach etwas von $[R]$ verschieden und wir wollen das Molvolumen in Litern, welches 32000 g Sauerstoff bei 0°C und 760 mm Hg am Meeresniveau und in 45° Breite einnehmen, würde er ideales Verhalten zeigen, mit (R) bezeichnen.²⁾ Es ist dann:

$$M = (R) \frac{L_N}{1 + \lambda} = 22,4148 \frac{L_N}{1 + \lambda}. \quad (12)$$

Es ist daher notwendig, bei genauen Dichtebestimmungen die geographische Lage des Ortes³⁾, aus welchem die Messungen ausgeführt werden, zu kennen.

In den Rechnungen wurden für Sauerstoff $(1 + \lambda_{O_2})$ die Werte genommen, welche MOLES in der kritischen Zusammenstellung angegeben hat⁴⁾, nämlich $1 + \lambda_{O_2} = 1,00086$; für das Litergewicht L_0 bei 0°C ist gesetzt:

$$d_{O_2} \cdot 10^3 = 1,42897 \quad (13)$$

Für die Bestimmung des Molekulargewichtes der Kohlensäure und des Schwefelwasserstoffes verwendeten wir die Werte für λ , wie sie in der Literatur angegeben sind.

- a) Kohlensäure $1 + \lambda = 1,00706^5)$;
- b) Schwefelwasserstoff $1 + \lambda = 1,01035.^6)$

¹⁾ Auf der 3. und 4. Conférence internationale des poids et mesures wurde noch eine Normalschwere $980,665 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-2}$ angenommen, auf die wir alle Messungen beziehen, die mit dem Index N versehen sind.

²⁾ Dieses (R) entspricht der von E. MOLES, Z. anorg. u. allg. Chem. **167** (1927), 45 mit $R = 22,4148 (\pm 0,0007)$ bezeichneten Größe.

³⁾ Womöglich mit einer experimentell bestimmten Schwerebeschleunigung.

⁴⁾ E. MOLES, Z. anorg. u. allg. Chem. **167** (1927), 45.

⁵⁾ A. GUYE u. T. BATUECAS, Journ. chim. physique **20** (1923), 308.

⁶⁾ G. MAVERICK, Université Genève, Thèse No. 708 (1923).

B. Experimentelles

Wir verwenden zur Dichtebestimmung des Gases prinzipiell die „Ballonmethode“. Das Gas wird in den Kolben K bei $0,00^\circ \text{C}$ abgemessen und dann über das Kölbchen K_M , wo es verflüssigt wird, in den gewogenen Kolben K_W hinüber geleitet und in diesem gewogen. Für K_W kamen zwei Kolben in Verwendung, K_2 und K_3 , als Gegenkolben diente bei diesen Wägungen immer K_1 .

Volumsbestimmung der Kolben mit Wasser:

a) Wägung der leeren Kolben:

$$G_r = G + \delta \left(\frac{G}{d_{\text{Glas}}} - \frac{\Sigma_{\text{Messing-Gew.}}}{d_{\text{Messing}}} - \frac{\Sigma_{\text{Pt-Gew.}}}{d_{\text{Pt}}} \right). \quad (14)$$

b) Wägung der mit luftfreiem Wasser gefüllten Kolben:

$$\left. \begin{aligned} P_r &= P + \frac{G \cdot \delta_w}{2,45} + \frac{P - G}{d} \delta_w - \frac{P \delta_w}{8,4} \\ w_r &= P_r - G_r \\ {}^t_f V_N &= w_r \frac{980,665}{980,860} \varphi_{t_f} = V_{K_2} (\text{bzw. } V_{K_3}). \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

G . . . = Leergewicht in Luft von der Dichte δ bei offenem Hahn des Kolbens.

G_r . . . = Gewicht der Kolben im Vakuum, bei den einzelnen Kolben mit G_{K_2} , G_{K_3} bezeichnet.

δ . . . = Dichte der Luft während der Wägung der leeren Kolben, berechnet nach LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH, Tabellen, 5. Aufl., I, S. 49.

d_{Gas} . . . = 2,45, experimentell bestimmt.

d_{Messing} = 8,4.

d_{Pt} . . . = 21,5.

P_r . . . = Gewicht im Vakuum.

P . . . = Wägung bei offenem Hahn des Kolbens in Luft von der Dichte δ_w .

δ_w . . . = Dichte der Luft während der Wägung der mit Wasser gefüllten Kolben.

d . . . = Dichte des Wassers bei t_w .

w_r . . . = Gewicht des Wassers, welches bei t_f den Kolben voll erfüllte, reduziert auf Vakuum, gewogen in der geographischen Breite $B = 48^\circ 13' 19''$, Meereshöhe 188 m.

${}^t_f V_N$. . . = Volumen des Gasgefäßes bei t_f in Kubikzentimeter, bei den einzelnen Kolben mit V_{K_2} , V_{K_3} bezeichnet.

980,665 international festgelegte Erdschwere.

980,860 Erdschwere des Raumes, in welchem die Wägungen ausgeführt worden sind.

φ_{t_f} . . . = spezifisches Volumen des luftfreien Wassers bei t_f .

Wägung der Kolben mit Gas: Als Beispiel Berechnung des auf Vakuum reduzierten Gasgewichtes G_r^{Gas} unter Verwendung von K_2 , Gegenkolben K_1 :

$$G_r^{\text{Gas}} = [G] - (G) + V_{K_2}(\delta' - \delta) + 15,5 \frac{V_{K_2}^2 \cdot 10^{-6}}{w} \left[\delta - \delta' \left(1 - \frac{\pi}{760} \right) \right] + \frac{G_{K_2}}{2,45} (\delta' - \delta) + V_{K_1}(\delta - \delta') + \frac{G_{K_1}}{2,45} (\delta - \delta') + \delta' \frac{\Sigma_1 \text{Messing-Gew.}}{8,4} + \delta' \frac{\Sigma_1 \text{Pt-Gew.}}{21,5} - \delta \frac{\Sigma_2 \text{Messing-Gew.}}{8,4} - \delta \frac{\Sigma_2 \text{Pt-Gew.}}{21,5} \quad (16)$$

$[G]$ = beim evakuiertem Kolben aufgelegtes Gewicht, Gewichtssumme Σ_2 .

(G) = beim gasgefüllten Kolben aufgelegtes Gewicht, Gewichtssumme Σ_1 .

δ' = Dichte der Luft bei der Wägung des gasgefüllten Kolbens.

δ = Dichte der Luft bei der Wägung des evakuierten Kolbens.

w siehe unten S. 363.

π = Innendruck im Kolben K_2 in mm Hg.

Das Gewicht des Gases unter Normalbedingung:

$$G_N = 0,9998025 G_r^{\text{Gas}}, \quad (17)$$

womit gegeben ist:

$$L_N = \frac{10^3 G_N^{\text{Gas}}}{V_N^{(r)}}. \quad (18)$$

$$V_N^{(r)} = V_{760}^{(r)} \frac{V_{K_2}}{V_{K_2} + v_1}. \quad (19)$$

$V_{760}^{(r)}$ ist das nach der Gleichung 6 bzw. 7 berechnete Volumen, welches aus dem Kolben K bei $0,00^\circ \text{C}$ herausgenommen worden ist, wobei Kontraktion, totes Volumen berücksichtigt sind.

v_1 wie oben, S. 356, totes Volumen.

Die Ausmaße der verwendeten Kolben waren folgende:

Kolben	Gewicht der leeren Kolben G	${}^t V_N$ Volumen gefüllt mit Wasser $t^\circ \text{C}$	t $^\circ \text{C}$
K	277,004	2265,316 ($\pm 0,008$)	0,00
K_1	204,081	2068,734 ($\pm 0,013$)	16,5
K_2	242,768	2068,427 ($\pm 0,025$)	16,5
K_3	188,211	2060,503 ($\pm 0,013$)	16,5

Allgemeine Bemerkungen. Die Messung der Volumina geschah durch Auswägung mit wiederholt destilliertem luftfreiem Wasser, Wägungen sind dreimal mit jedesmal neuer Auffüllung wiederholt worden, dann das Mittel gezogen. Dem bei allen Gasmessungen auftretenden toten Räumen ist größte Aufmerksamkeit

gewidmet, doch müssen der Kürze halber weitere Angaben unterbleiben. Der Kolben *K* ist mit gewaschenem Eis dicht gepackt umgeben worden. Da Handelseis nicht ganz rein ist, ist es bezüglich der Schmelztemperatur mit einem Beckmannthermometer kontrolliert worden, welches mit reinstem Laboratoriumseis gestellt war. Alle Temperaturangaben sind mit einem von der P. T. R. Berlin kurz vorher neu geeichten Thermometer geprüft.

Druckmessungen. Siehe S. 353. Der an der Glasskala abgelesene Druck im Kolben *K* ist stets auf Normalschwere und 0° C bezogen und mit p_N bezeichnet, die Druckablesung ist auf $\pm 0,1_2$ mm Hg unsicher.

Adsorption. Die Berücksichtigung dieser an den Glaswänden ist nicht leicht. Nach dem eingeschlagenen Wege, alles in dem Kolben *K* (Versuche beim Kohlendioxyd 1—6) befindliche Gas bis zum praktischen Drucke 0 zu entfernen, wird zur Folge haben, daß diese gewogene Gasmenge auch den Anteil enthalten wird, der im Kolben *K* als Gas adsorbiert wird. Wie groß aber dieser Anteil ist, läßt sich genau vorderhand nicht angeben. Um nun für das erste Eindringen eine genügende Abschätzung dieser Größe zu erlangen, ist in den Versuchen mit Kohlensäure 7—10 aus dem Kolben *K* das Gas nicht bis zum Drucke 0 ausgefroren worden, was immer mehrere Stunden dauerte, sondern nur bis etwa 60 mm Hg. Damit ist die Einstellungsdauer des Adsorptionsgleichgewichtes zu niedrigen Drucken hin auf ein Mindestmaß abgekürzt, da das Entnehmen des Gases nunmehr nur wenige Sekunden benötigte. Wenn auch damit die angestrebte Ausschaltung der Adsorption nicht vollkommen erreicht wird, so könnte sie doch immerhin auf diesem Wege stark zurückgedrängt werden. In diesem Falle wird der Kolben *K* bis zum Atmosphärendruck gefüllt (p_N)₁, der Druck nach der teilweisen Entfernung des Gases am Schlusse ist dann (p_N)₂.

Absorption am Fett der Hähne ist bei Schwefelwasserstoff vollkommen zu vernachlässigen. 400 cm² Fläche, welche 1,1 g Hahnfett (Gummiparaffin) verteilt enthielt, absorbierte nach mehrstündigem Stehen nur 2,5 cm³ Gas von 1 Atm. Druck.

Kontraktion der Kolben bei der Evakuierung. Diese in ihrer Wichtigkeit für direkte Dichtemessungen von Gasen wohl zuerst von G. AGAMEMNONE¹⁾ erkannte Korrektur bringen wir entsprechend den Zusammenstellungen von E. MOLES²⁾ und R. MIRA-

¹⁾ G. AGAMEMNONE, Rend. Acc. Lincei **1** (1885), 105.

²⁾ E. MOLES u. R. MIRAVALLS, Journ. chim. physique **21** (1924), 3.

VALLES an. Genannte zwei Forscher fanden eine empirische Formel für die Kontraktion der Glaskolben, indem sie alle in der Literatur angegebenen Fälle — mit den eigenen zusammen etwa 26 — untersuchten. Schreibt man die von ihnen angegebene Gleichung analytisch richtig, so erhält man folgenden Ausdruck:

$$\left(\frac{1000 \Delta V}{V \Delta P}\right)_T \equiv -\alpha_1 = -15,5 \frac{V}{w}, \quad (20)$$

oder es beträgt bei konstanter Temperatur die Kontraktion k in cm^3 für eine Druckzunahme ΔP in Atmosphären:

$$k = 1000 \Delta V = -\alpha_1 V \cdot \Delta P = -15,5 \frac{V^2}{w} \Delta P.^1) \quad (21)$$

V ist das Volumen in Litern bei 1 Atmosphäre, welches von dem Glasgewicht w in Grammen des Glaskolbens eingeschlossen wird.

w ist das Gesamtglasgewicht G des Kolbens, vermindert um das Glasgewicht des Hahnes und des Schliffansatzes.

Das Produkt $k \cdot \delta$ gibt dann das Gewicht der Luft an, welche der Kolben nach der Evakuierung weniger verdrängt, wenn die Dichte der Luft δ ist, der äußere Druck P 1 Atm. und der innere Null beträgt; ist dieser jedoch π in mm Hg, so ist:

$$k \cdot \delta = -15,5 \frac{V^2}{w} \left(1 - \frac{\pi}{760}\right) \cdot \delta. \quad (22)$$

Waage und Wägungen. Für die Wägungen der mit Wasser gefüllten Kolben diente eine alte Original RÜPPRECHT-Waage, welche bei $2\frac{1}{2}$ kg Belastung eine Empfindlichkeit von 0,04 Teilstrichen pro Milligramm besaß. Für Wägungen der mit Gas gefüllten Kolben diente eine Waage von WELHARTICKY (Starke und Kammerer, Wien), welche für Wägungen von großen Glaskolben besonders modifiziert worden ist, und bei 1 kg Belastung durchschnittlich eine Empfindlichkeit von 6,3 Teilstrichen pro 1 mg Mehrbelastung hatte.

In allen Fällen wurde das Gewicht durch Doppelwägung unter Berücksichtigung der Empfindlichkeit ermittelt. Durch die Anwendung des Gegenkolbens K_1 , dessen Glasoberfläche sich nur wenig von der der gewogenen Kolben unterscheidet, macht man sich bekanntlich von den störenden Einflüssen frei, welche durch die verschiedene Feuchtigkeit der Luft bedingt sind. Konstanz des Gewichtes wurde meist nach 5—6 Stunden erreicht.

¹⁾ $15,5 \frac{V^2}{w} \delta$ wird von MOLES und MIRAVALLS am Schlusse ihrer Abhandlung als Kompressibilität α bezeichnet.

Alle Wägungen sind auf den leeren Raum reduziert. Die Dichte der Luft wurde bei jeder Wägung in bekannter Weise aus der Feuchtigkeit, Druck und Temperatur berechnet. Die Tension des Wasserdampfes in der Luft ist mit dem AUGUST'schen Psychrometer ermittelt.

Der Gewichtssatz — Messing vernickelt — ist für alle Fälle nach den gebräuchlichen Methoden relativ auf das 1 g Gewicht korrigiert worden.

Die Ungleicharmigkeit der Waage

$$R = 1,00000011 L$$

machte Fehler bezüglich Temperaturänderungen während der Wägungen klein.¹⁾

Der Fehler, welcher sich in den angegebenen Endwerten ergibt, wird einmal durch die Fehler in den bestimmten Volumina und in den Gewichten bewirkt. Wie sich leicht zeigen läßt, sind diese aber so klein, daß sie alle unter 1 in 10^4 fallen.²⁾ Einen sehr großen Einfluß hat jedoch der Fehler bei der Druckablesung (siehe S. 362); dieser kann maximal etwa 1,5—2 Einheiten in 10^4 betragen, und wie man sieht, fällt er auch ganz mit dem wahrscheinlichen Fehler des Mittelwertes zusammen.

Von entscheidendem Einfluß auf das gefundene Atomgewicht ist der Wert von λ . Ein Fehler von $\pm 1\%$ in λ — experimenteller Wert 0,01035 — ändert zufolge der von uns verwendeten Gefäßdimensionen zur Volummessung und der abgewogenen Gasmenge bzw. der Drucke das Atomgewicht um etwa $\mp 3 \cdot 10^{-3}$. Das Atomgewicht des Schwefels erfährt dadurch in der Berechnung eine Unsicherheit von 1 in 10^4 .

Ergebnisse

Bevor zu den Dichtebestimmungen des Schwefelwasserstoffes geschritten werden konnte, mußte die etwas subtile Meßmethodik am reinsten Kohlendioxyd geprüft werden.³⁾ Es kann betont werden, daß sich sofort Werte ergeben haben, die mit den besten der Literatur übereinstimmen. In den folgenden Tabellen sind die Beobachtungen an den beiden Gasen zusammengestellt. Zeichenbedeutung ist aus dem Vorangegangenen zu ersehen, Klammerung in Hinblick auf S. 362.

¹⁾ Vgl. A. GUYE, Journ. chim. physique 14 (1916), 34.

²⁾ Diese Fehler sind etwa von der Größenordnung 1 in $3 \cdot 10^5$.

³⁾ Herstellung wird in einer folgenden Arbeit erwähnt.

Tabelle 3
Litergewichte von Kohlendioxyd

Vers.- Nr.	$(p_N)_1$	$(p_N)_2$	$(V_{760}^{(r)})_1$	$(V_{760}^{(r)})_2$	$V_N^{(r)}$	$G_N^{CO_2}$	$L_N^{CO_2}$
1	619,05	—	1849,37	—	1839,87	3,6359 ₈	1,9762 ₂
2	619,91	—	1842,91	—	1833,32	3,6237 ₇	1,9766 ₃
3	630,99	—	1885,20	—	1875,51	3,7088 ₅	1,9775 ₁
4	634,97	—	1897,11	—	1887,25	3,7327 ₅	1,9778 ₇
5	629,44	—	1880,46	—	1870,79	3,6987 ₈	1,9771 ₁
6	642,56	—	1915,53	—	1909,96	3,7751 ₁	1,9765 ₃
7	746,30	68,65	2232,07	204,02	2017,63	3,9677 ₁	1,9764 ₃
8	745,71	62,05	2273,41	184,40	2035,33	4,0228 ₁	1,9764 ₉
9	749,43	67,92	2241,45	201,85	2029,12	4,0115 ₆	1,9769 ₉
10	750,15	65,41	2243,64	194,38	2038,60	4,0302 ₃	1,9769 ₁

Tabelle 4
Litergewichte von Schwefelwasserstoff

Vers.- Nr.	$(p_N)_1$	$(p_N)_2$	$(V_{760}^{(r)})_1$	$(V_{760}^{(r)})_2$	$V_N^{(r)}$	$G_N^{H_2S}$	$L_N^{H_2S}$
1	753,94	72,18	2255,00	213,88	2030,63	3,1188 ₄	1,5359 ₀
[2	751,81	73,04	2248,50	216,44	2021,50	3,1097 ₅	1,5383]
3	742,19	58,97	2219,55	174,74	2034,30	3,1248 ₉	1,5361 ₀
4	739,62	60,10	2211,77	178,09	2023,10	3,1088 ₅	1,5367 ₃
5	732,54	51,91	2190,40	153,77	2026,17	3,1138 ₁	1,5367 ₁
6	733,44	51,59	2193,18	152,82	2029,75	3,1176 ₅	1,5359 ₈
7	737,72	55,52	2206,04	164,47	2031,08	3,1205 ₈	1,5364 ₁
8	737,25	57,62	2204,55	170,70	2023,27	3,1077 ₈	1,5360 ₁
9	662,34	—	1978,54	—	1968,37	3,0237 ₇	1,5361 ₈
10	661,46	—	1975,94	—	1965,66	3,0192 ₀	1,5359 ₇

1. Es ergibt sich aus Tabelle 3 als gewertetes Mittel das Litergewicht der Kohlensäure bei 0° C in Meereshöhe, bei Normalschwere und 760 mm Druck:

$$L_N = 1,97682 (\pm 0,00012).$$

Die Zahl in der Klammer bedeutet den wahrscheinlichen Fehler des Mittelwertes. Wie man sieht, stimmt das gefundene Litergewicht mit dem heute festgesetzten Werte¹⁾

$$L_0 = \begin{cases} 1,97683 \\ 1,97686 \end{cases}$$

vollkommen überein.

Aus dem Werte für L_N findet man unter Verwendung von Gleichung 12 das Atomgewicht des Kohlenstoffes:

$$C = 11,999 (\pm 0,003).$$

Innerhalb der Fehlergrenzen unserer Bestimmungen fällt diese Größe mit dem heute für Kohlenstoff sich ergebenden Zahlenwert $C = 12,002$ (Mittelwert)¹⁾ zusammen.²⁾

¹⁾ Vgl. den X. Bericht der Deutschen Atomgewichtskommission. Ber. 63 (1930), 6.

²⁾ Neuere Messung E. MOLES u. N. SALAZAR. An. Soc. Esp. Fis. Quim 30 (1932), 182; C. 1932. II, 190, ergeben $C = 12,006$.

2. Auf Grund der Angaben in der Tabelle 4 ergibt sich als gewertetes Mittel das Litergewicht des Schwefelwasserstoffes bei 0° C, in Meereshöhe, bei Normalschwere und 760 mm Druck:

$$L_N = 1,53623 (\pm 0,00007).$$

In der Klammer ist wieder der wahrscheinliche Fehler des Mittelwertes angegeben. Genau ist bisher das Litergewicht des Schwefelwasserstoffes von BAUME und PERROT¹⁾ bestimmt worden. Sie fanden für 0° C, 45° Breite und 760 mm Druck:

$$L = 1,5392,$$

also für die Normalschwere:

$$L_N = 1,5393.$$

Aus dem von uns ermittelten L_N ergibt sich nach derselben Rechenmethode wie oben das Atomgewicht des Schwefels:

$$S = 32,065 (\pm 0,001_6),$$

wobei $H_2 = 2,015$ gesetzt wurde.

Die Neubestimmung des Atomgewichtes des Schwefels von HÖNIGSCHMIED und SACHTLEBEN²⁾ ergibt den Wert $S = 32,0664 (\pm 0,0006)$. Nach dem XI. Bericht der Deutschen Atomgewichts-Kommission gilt für $S = 32,063$.

Aus dieser vollkommenen Übereinstimmung der Atomgewichte glauben wir mit größter Sicherheit annehmen zu dürfen, daß das gefundene Litergewicht des Schwefelwasserstoffgases richtig ist und daß die beschriebene Methode zu dessen Herstellung ein sehr reines Gas liefert.

Zusammenfassung

Nur in der synthetischen Herstellung ist ein sicherer Weg gegeben, reines Schwefelwasserstoffgas zu gewinnen, da das immer vorhandene Kohlendioxyd sehr schwer zu entfernen ist. Es wird der Schmelzpunkt, Siedepunkt und die Dichte des flüssigen Gases bestimmt; die Messung seiner Gasdichte unter Verwendung des bereits bekannten Wertes für $(1 + \lambda)_{SH_2}$ liefert das Atomgewicht des Schwefels, welches mit dem auf gewichtsanalytischem Weg bestimmten übereinstimmt.

¹⁾ BAUME u. PERROT, l. c.

²⁾ O. HÖNIGSCHMIED u. R. SACHTLEBEN, Z. anorg. u. allg. Chem. 195 (1931), 212.

Wien, Anorganische Abteilung des I. Chemischen Laboratoriums der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Juli 1932.

Über eine Farbreaktion zwischen Rheniumheptoxyd und Wasserstoffperoxyd und über Rheniumperoxyd

Von H. HAGEN und A. SIEVERTS

Versetzt man festes Rheniumheptoxyd mit einem Tropfen Perhydrol, so entsteht eine tief dunkelrote Lösung, die sich bei weiterem Zusatz von Perhydrol wieder entfärbt. Wahrscheinlich handelt es sich bei dieser Färbung um eine Persäure des Anhydrids Re_2O_7 , die nur bei sehr geringer Wasserkonzentration beständig ist. Sie tritt auch auf, wenn man die wäßrige Lösung eines Perrhenats mit Wasserstoffperoxyd und sehr viel konzentrierter Schwefelsäure¹⁾ versetzt.

Die Färbung ist tagelang bei Zimmertemperatur beständig.

Sie entsteht ebenfalls mit niederen (blauen) Oxyden des Rheniums, die von Perhydrol zunächst zur 7wertigen Stufe aufoxydiert werden. Die Rotfärbung kann also nicht infolge einer Reduktion der 7wertigen Stufe durch H_2O_2 entstanden sein. Insbesondere handelt es sich nicht um die Rheniumsäure mit 6 wertigem Rhenium, deren Anhydrid rot, jedoch nicht in Wasser löslich ist.

Die rote Färbung der „Per-perrheniumsäure“ verschwindet sofort bei Zugabe von Wasser und Basen. Bei der Neutralisation entstehen nur die Salze der Perrheniumsäure. Auch mit organischen Basen fallen nur die weißen Perrhenate aus.

In Alkohol und Äther ist die rot gefärbte Verbindung löslich. Sie ist unlöslich in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen (Ligroin, Petroläther, Benzin, Benzol, Cyclohexan), in Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff und in Aceton.

Beim Kochen in schwefelsaurer Lösung verschwindet die Färbung erst nach völliger Zerstörung des Wasserstoffperoxyds. Bei erneutem Zusatz von Perhydrol tritt sie wieder auf. Die Per-perrheniumsäure ist also (außer gegen Wasser) sehr beständig. Über ihre Zusammensetzung läßt sich noch nichts aussagen.

Die Farbreaktion sollte auch auftreten, wenn man das von I. und W. NODDACK²⁾ als echtes Peroxyd formulierte Re_2O_8 in kon-

¹⁾ Beim Übergießen von käuflichem Kaliumperrhenat mit konzentrierter Schwefelsäure bildet sich sehr leicht eine tief dunkelblaue Lösung. Gießt man die Lösung in Wasser, so fällt ein großer Teil des gelösten Salzes wieder aus. Mit dem so gereinigten Kaliumperrhenat erhält man in konzentrierter Schwefelsäure eine farblose Lösung.

²⁾ I. u. W. NODDACK, Z. anorg. u. allg. Chem. 181 (1929), 1.

zentrierter Schwefelsäure löst. Wir konnten die Rotfärbung dabei jedoch nur dann beobachten, wenn wir Perhydrol zusetzten. Das weiße Oxyd wurde nach den Angaben von I. und W. NODDACK in der von ihnen beschriebenen Apparatur aus Quarzglas hergestellt und bei -60° zwischen Platinelektroden bei 5000 Volt Wechselspannung aus dem gaskolloiden Zustand ausgeflockt. Bei etwa 150° wandelte es sich in das gelbe Heptoxyd um.

Da der Versuch keine Andeutung einer Peroxydbindung ergeben hatte, wiederholten wir einige der Versuche von I. und W. NODDACK, die zu der Formulierung als Peroxyd Re_2O_8 geführt hatten.

Wir erhielten mit der wäßrigen Lösung in keinem Fall Permanganatverbrauch oder Titanschwefelsäurereaktion. Ein in Anlehnung an zwei Versuche von I. und W. NODDACK¹⁾ mit weißem Oxyd in Sauerstoffatmosphäre aufgenommenes „Temperatur-Druckdiagramm“ war innerhalb der Meßfehler reversibel. Es war also beim Erhitzen kein Sauerstoff entsprechend der Reaktion

abgegeben worden.
$$2\text{Re}_2\text{O}_8 = 2\text{Re}_2\text{O}_7 + \text{O}_2$$

Auch beim Erhitzen des weißen Oxyds im Kohlendioxydstrom auf 160° wurde im Mikroazotometer kein Sauerstoff aufgefangen. Schließlich konnte beim Erwärmen des weißen Oxyds von -60° auf 160° im Hochvakuum keine Sauerstoffabgabe beobachtet werden, obgleich in allen diesen Versuchen bei etwa 150° die von I. und W. NODDACK beschriebene Umwandlung von weißem in gelbes Oxyd (gleich Heptoxyd) vor sich ging. Unsere Versuche machen wahrscheinlich, daß es sich bei dem weißen Oxyd um eine andere Form des Re_2O_7 handelt.²⁾ Dafür spricht auch, daß das als Re_2O_8 beschriebene Gaskolloid nicht nur in strömendem Sauerstoff, sondern auch in strömendem reinen Stickstoff aus dem gelben Heptoxyd entsteht. Es ist bei beiden Gasen nur notwendig, daß die Strömung rasch genug ist, um den Nebel schnell aus der heißen „Reaktions“-zone zu kälteren Stellen zu führen. Die Ausflockung gelingt an Platinelektroden auch in Stickstoff ziemlich leicht; allerdings geht auch hier immer ein Teil des Nebels durch die vorgelegten Waschflaschen. Mit der weiteren Untersuchung der beiden Oxyde sind wir beschäftigt.

¹⁾ W. NODDACK, l. c., S. 5.

²⁾ Anmerkung bei der Korrektur: Auch H. V. A. BRISCOE, P. L. ROBINSON und A. J. RUDGE betrachten Re_2O_7 als das höchste Oxyd des Rheniums. [Chem. Zbl. 32, II, 691 vom 3. August 1932; Nature 129 (1932), 618.]

Jena, Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. August 1932.

Schmelzdiagramme höchstfeuerfester Oxyde. V.

Systeme mit MgO

Von H. v. WARTENBERG und E. PROPHET

Mit 8 Figuren im Text

§ 1. In Fortsetzung der Arbeiten über die Schmelzdiagramme hochschmelzender Oxyde sind in dieser Arbeit die Systeme mit MgO als Komponente, angeordnet nach dem periodischen System, untersucht. Infolge des ziemlich kleinen Ionendurchmessers nach V. M. GOLDSCHMIDT von Mg^{++} ($0,78 \cdot 10^{-8}$ cm) sind von vornherein nur wenige Oxyde zu erwarten, mit denen Mischkristallbildung stattfindet, zumal einige, wie ZnO, CdO, durch ihre Flüchtigkeit, FeO, MnO und TiO durch ihre Oxydierbarkeit fortfallen. In der Tat ließen sich nur bei NiO und CoO (0,78 und 0,82) und spinellartigen Verbindungen, wie Fe_3O_4 , Mn_3O_4 und Cr_3O_4 (?) Mischkristalle finden, wo bei den letzteren offenbar das Fe^{++} und Mn^{++} (0,83 und 0,91) durch Mg^{++} ersetzt werden kann. Dagegen konnten trotz gleichen Steinsalzgitters keine festgestellt werden bei CaO, SrO, BaO, sowie natürlich auch bei den fremden Gittern von BeO, CeO_2 und Cu_2O . Verbindungen traten nur auf bei Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , SiO_2 .

Cu_2O

Mischungen von oxydhaltigem Oxydul und Magnesium wurden im Knallgasgebläse vorgebrannt, gepulvert und geformt. Nach dem Schmelzen und Abkühlen erwiesen sich die Häkchen äußerlich oxydiert, innerlich rotbraun. Zur Analyse wurden die gepulverten Schmelzkugeln in HNO_3 gelöst, das Kupfer elektrolytisch abgeschieden und das MgO als Phosphat bestimmt. Die Analysen werden dadurch etwas unsicher, daß beim Herausnehmen der Häkchen aus dem Ofen nachträglich Oxydation eintritt bis etwa 40%. Sie sind berechnet unter der Annahme, daß alles Kupfer als Oxydul vorhanden ist, da das Oxyd bei diesen Temperaturen längst unbeständig ist. Auffälligerweise war es nicht möglich, die Stäbchen auf höhere Temperaturen als 1300° zu erhitzen, auch nicht durch

rasches Einhängen in den überhitzten Ofen, da das Kupferoxydul stürmisch verdampfte. Dies steht im Gegensatz zu den Erfahrungen beim Zusammenschmelzen von $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}_2\text{O}^1)$, das bis dicht an den Schmelzpunkt des Al_2O_3 ohne weiteres gelang. Das Diagramm, soweit es erhalten werden konnte, zeigt genau wie beim $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}_2\text{O}$, ein Eutektikum bei 1175°C (Fig. 5).

BeO

Als BeO wurde das reine Produkt von de Haën benutzt. Der Schmelzpunkt ist früher von WARTENBERG und WERTH²⁾ zu 2570° bestimmt worden.

Die Schmelzkugeln werden zur Analyse fein gepulvert, mit KHSO_4 aufgeschlossen und das Beryllium nach Zusatz von NH_4Cl

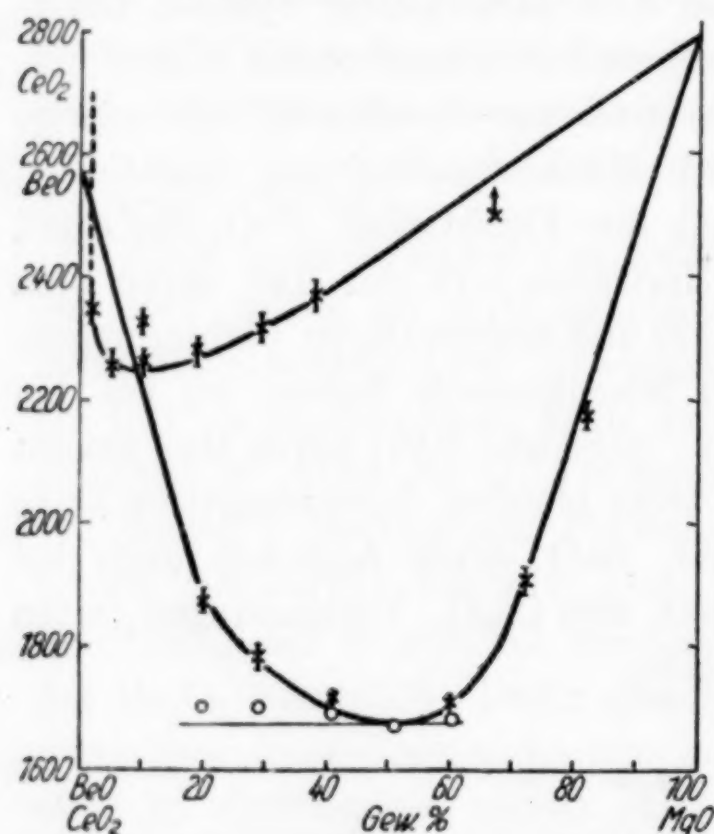


Fig. 1

in der Kälte in einer Porzellschale als $\text{Be}(\text{OH})_2$ mit Ammoniak gefällt³⁾, der Niederschlag in HCl wieder aufgelöst und nochmals mit Ammoniak gefällt. Das Filtrat wurde nun eingedampft und das Mg als MgNH_4PO_4 gefällt und nach 12stündigem Stehen abfiltriert, gegläht und als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ gewogen. Das Schmelzdiagramm zeigt ein Eutektikum bei 1670° bei der hälftigen Mischung (Fig. 1).

CaO

Das System CaOMgO ist schon von RANKIN und MERVIN⁴⁾ behandelt. Es wurde aber nicht direkt untersucht, sondern durch Extrapolation des ternären Systems $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ aus bei etwa 1600° schmelzenden ternären Gemischen gewonnen. Diese extrapolierten Punkte sind im Diagramm punktiert eingezeichnet. Es genügte deshalb, einige Punkte nachzuprüfen. Dazu wurden Mischungen von CaCO_3 mit Stärke zu Häkchen geformt, in Graphit eingebettet

¹⁾ H. v. WARTENBERG u. H. REUSCH, Z. anorg. u. allg. Chem. **207** (1932), 4.

²⁾ H. v. WARTENBERG u. H. WERTH, Z. anorg. u. allg. Chem. **190** (1930), 178.

³⁾ B. BLEYER u. K. BOSCHURD, Z. analyt. Chem. **51** (1912), 748.

⁴⁾ G. A. RANKIN u. H. F. MERVIN, Z. anorg. u. allg. Chem. **96** (1916), 294.

und in einem Fletscherofen $\frac{1}{2}$ Stunde auf etwa 1400° erhitzt, um die CO_2 auszutreiben. Die Häkchen zerfielen nach 2 Stunden an der Luft vollständig und wurden deshalb mit einer Haut von Bakelite-lack überzogen, getrocknet und unter Zwischenschaltung eines Stckchens ThO_2 , an die ZrO_2 -Haltstbchen eingekittet, da sie sonst ein bei 2500° leicht schmelzendes ternäres Eutektikum mit dem ZrO_2 eingingen. Die Schmelzkugeln wurden mit Soda aufgeschlossen, das Calcium als Oxalat bestimmt und das Mg als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Es war analytisch eine auf Verdampfung besonders des CaO zurückzuführende Gehaltsverminderung von etwa 5% festzustellen. Die drei gewonnenen Punkte des Diagramms zeigen, daß die weitgehende Extrapolation von RANKIN und MERVIN beraschend richtig ist. Auch hier tritt also weder Verbindung noch Mischkristallbildung auf (Fig. 2).

SrO

Die Stäbchen wurden wie beim CaO hergestellt und behandelt. Der Schmelzpunkt des SrO wurde von SCHUMACHER¹⁾ zu 2430° bestimmt. Die Schmelzkugeln wurden durch Schmelzen mit Na_2CO_3

aufgeschlossen, da sie sich nur sehr langsam in konzentrierter HCl lösten. Die gewonnenen Carbonate wurden in HCl gelöst, mit heißer verdünnter H_2SO_4 und dem gleichen Volumen Alkohol versetzt. Das ausfallende SrSO_4 wurde nach 12stndigem Stehen abfiltriert, mit Alkohol gewaschen, geglht und gewogen. Aus dem Filtrat wurde nach Eindampfung und Hinzufügung von NH_4Cl das Mg als $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ gewonnen. Die Verdampfung des SrO betrug im Höchstfalle 5%. Es wurden nur Mischungen bis 60% MgO untersucht wegen der für reichere Mischungen erforderlich werdenden sehr hohen Temperaturen. Bei der 65%igen Mischung konnte auch nur festgestellt werden, daß sie sicher höher schmolz als 2300° . Ein Zweifel an dem weiteren Ver-

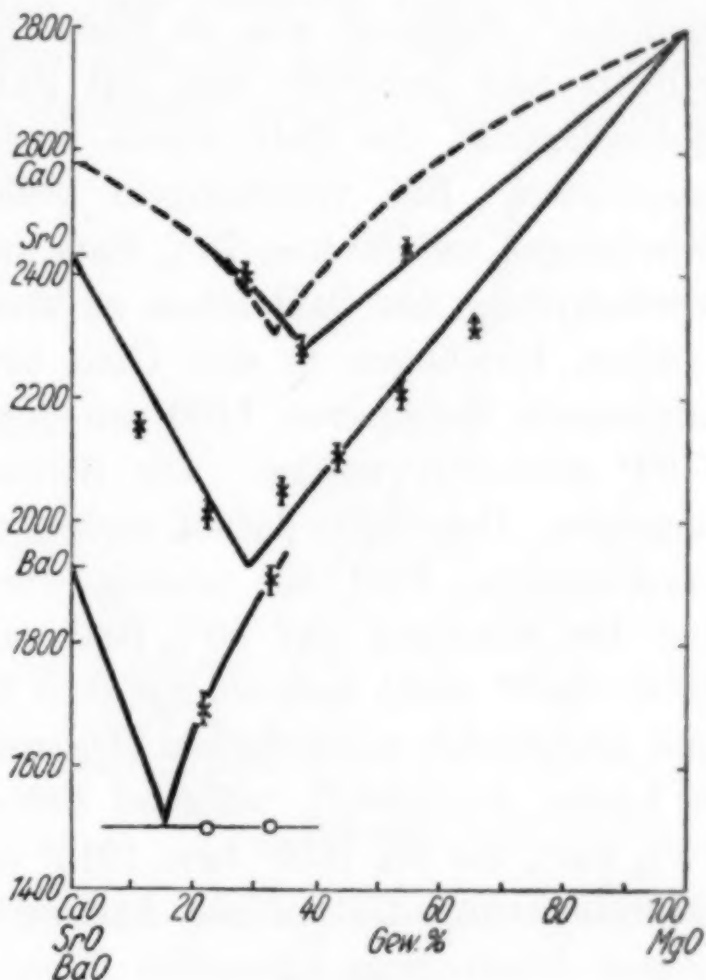


Fig. 2

¹⁾ E. E. SCHUMACHER, Journ. Am. chem. Soc. 48 (1926), 396.

lauf der Kurve konnte nicht mehr bestehen. Das Diagramm zeigt dieselben Verhältnisse wie beim CaO (Fig. 2).

BaO

Die Herstellung der Stäbchen aus BaCO_3 und MgO durch Brennen in Graphit, wie beim CaO und SrO, mißlang, da BaO und BaCO_3 ein tiefschmelzendes Eutektikum bilden, das vom Graphit eingesaugt wurde. Es mußte daher ein käufliches „doppelt gereinigtes“ Präparat von de Haën benutzt werden, das rasch gepulvert und gemischt und mit Bakelitelack geformt wurde. Der Schmelzpunkt des BaO wurde nach SCHUMACHER¹⁾ zu 1923° angenommen. Bei vorsichtigem Anheizen des Ofens ließen sich Mischungen mit 80 und 70% BaO gut schmelzen. Bei 60% war die Verdampfung des BaO schon zu stark und bei 90% tropften beim raschen Einhängen in den Ofen bei 1300° die Haken ab. Bei langsamem Heizen von 1100° an konnte die Schmelztemperatur bis 1400° getrieben werden. Die Schmelzen waren aber sichtlich inhomogen. Das dürfte darauf zurückzuführen sein, daß das mit BaCO_3 verunreinigte BaO ein niedrig schmelzendes Eutektikum bildet. Bei der Mischung mit 90% BaO reicht aber die Temperatur von 1300 – 1400° nicht aus, um aus dem BaCO_3 die CO_2 genügend schnell und quantitativ auszutreiben (Dissoziationsdruck des CO_2 im $\text{BaCO}_3 = 1$ Atm. bei 1360°), während bei den Mischungen mit 80% und 70% BaO, die bei 1690° bzw. 1910° schmolzen, die langsame Temperatursteigerung die restlose Austreibung der CO_2 ermöglichte. Die letzten Mischungen schmolzen dann auch einwandfrei. Die Eutektikumtemperatur von BaO und MgO dürfte bei 1450 – 1500° liegen, wo ja auch die Erweichungspunkte der geglückten Schmelzen liegen. Bei den letzteren wurden die Schmelzkugeln mit Na_2CO_3 aufgeschlossen und das Ba mit H_2SO_4 , das MgO als Phosphat bestimmt. Es war stets ein Defizit von 2,5–5% zu konstatieren, herrührend von H_2O und CO_2 , die die Kugeln beim Pulvern aufnahmen. Das Diagramm zeigt eine einfache Schmelzung ohne Mischkristalle und Verbindung (Fig. 2).

ZnO

Das ZnO verdampfte so rasch, daß keinerlei Schmelzpunkte aufgenommen werden konnten.

¹⁾ E. E. SCHUMACHER, Journ. Am. chem. Soc. 48 (1926), 396.

Al_2O_3

Es existiert die Verbindung MgOAl_2O_3 (2115°)¹⁾, die in der Schlußfigur mit Molprozentdarstellung aufgenommen ist.

 TiO_2 und SiO_2

Das TiO_2 wurde durch Umkristallisation von K_2TiF_6 und Fällen mit Ammoniak rein gewonnen. Es schmolz zu weißgelblichen Kugeln bei 1825° . Wie schon in einer früheren Arbeit²⁾ festgestellt, trat bei Temperaturen in der Gegend von 1800° teilweise Reduktion unter Blaufärbung ein, aber nur, wenn man das Petroleum-Sauerstoffgebläse mit nicht genügendem Sauerstoff betrieb. Jetzt konnten sämtliche Schmelzkugeln bis auf die mit 80 und 90% TiO_2 , gelblichweiß erhalten werden, die TiO_2 -reichen waren nur spurenweise blau. Es liegt das mit daran, daß nur in diesem Mischungsbereich freies TiO_2 vorhanden ist, im Gegensatz zu dem System mit ZrO_2 , wo in allen Mischungen TiO_2 frei vorhanden ist. Zur Analyse wurden die gepulverten Schmelzkugeln mit NaHSO_4 aufgeschlossen, in kaltem Wasser gelöst und durch 2 bis 4stündiges Kochen hydrolysiert. Nach vorsichtigem Abstumpfen mit NH_3 , unter Zusatz von Essigsäure, wurde das TiO_2 gefällt, das MgO aus der Differenz bestimmt, da Verdampfungsverlust bei den hoch magnesiahaltigen Schmelzen in Frage kam. Das Diagramm weist unzweifelhaft 2 Verbindungen auf mit dazwischen liegenden Eutektika (Fig. 3).

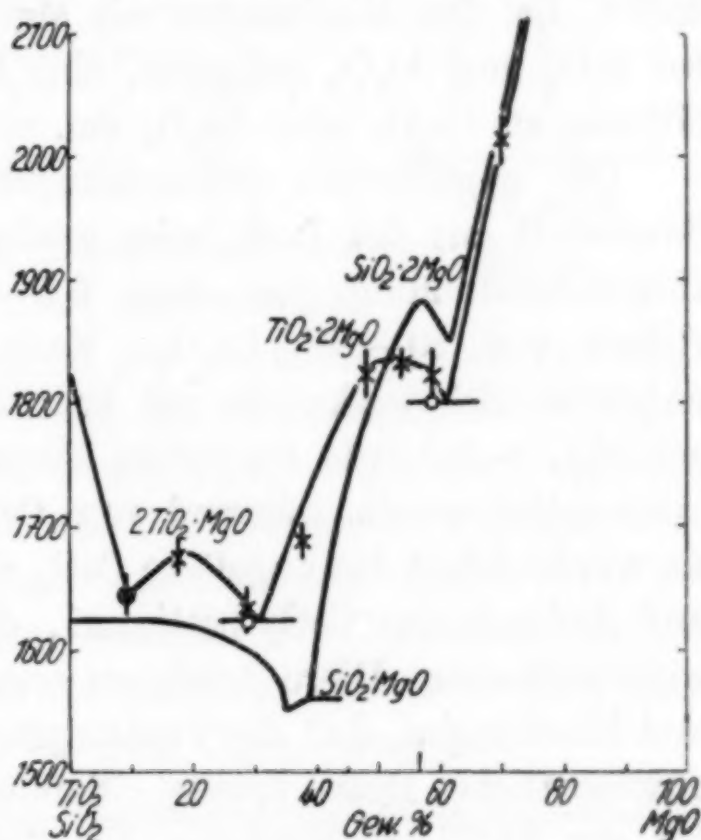


Fig. 3

	Schmelzp.
TiO_2	1825
9% MgO Eutektikum	1645
$2\text{TiO}_2\cdot\text{MgO}$	1680
30% MgO Eutektikum	1625
$\text{TiO}_2\cdot\text{MgO}$	1840
60% MgO Eutektikum	1800

¹⁾ H. v. WARTENBERG u. H. REUSCH, Z. anorg. u. allg. Chem. **207** (1932), 6.

²⁾ H. v. WARTENBERG u. W. GURR, Z. anorg. u. allg. Chem. **196** (1931), 375.

Zum Vergleich ist das von ANDERSEN und BOWEN¹⁾ aufgestellte Diagramm von SiO_2/MgO mit eingezeichnet worden, das ebenfalls 2 Verbindungen aufweist, SiO_2MgO (1560°) und $\text{SiO}_2 \cdot 2\text{MgO}$ (1885°).

ZrO_2

Das System ist hier früher²⁾ untersucht. Es existiert die bei 2150° schmelzende Verbindung MgOZrO_2 . Das System ist in der Schlußfigur mit Molprozentdarstellung aufgenommen.

CeO_2

Das gelblichweiße CeO_2 war durch Glühen von Oxalat erhalten. Sein Schmelzpunkt liegt nach v. WARTENBERG und GURR³⁾ über 2600° . Bei den Mischungen mit MgO trat, wie in früheren Arbeiten bei ZrO_2 und Al_2O_3 gefunden, eine teilweise Reduktion unter Blaufärbung zu Ce_4O_7 oder Ce_2O_3 ein.

Die gepulverten Schmelzkugeln nahmen unter Aufglimmen Sauerstoff aus der Luft beim mäßigen Glühen auf und aus dieser Gewichtsaufnahme von etwa 0,5—1% Sauerstoff ergab sich ein Gehalt von 10—20% Ce_2O_3 . Nach dem Glühen wurden die gepulverten Schmelzkugeln mit konzentrierter heißer HCl 45 Minuten gekocht, wobei, wie besondere Versuche ergaben, das MgO quantitativ gelöst wurde, während vom CeO_2 nur 1—1½% gelöst wurden. Es wurde daher das ungelöste CeO_2 abfiltriert, gegläht, 1% zuaddiert und dadurch das CeO_2 bestimmt, das MgO resultierte aus der Gewichts Differenz. Diese Analysen ergaben im Vergleich zur Synthese und Mischungen, daß die Verdampfung beider Komponenten eine nur unwesentliche Rolle spielte. Sonderbarerweise verdampfte jedoch bei der hälftigen Mischung das CeO_2 ganz besonders stark. Das Diagramm zeigt eine einfache Schmelze ohne Verbindung und Mischkristalle. In Anbetracht des Ce_2O_3 -Gehaltes ist das Diagramm aber nur als eine empirische Darstellung zu betrachten (Fig. 1).

ThO_2

Sämtliche untersuchten Mischungen konnten bei 2500° nicht geschmolzen werden.

Cr_2O_3

Beim Zusammenschmelzen von MgO und Cr_2O_3 zeigte sich, daß der Schmelzpunkt des Cr_2O_3 stetig bei Zusatz von 5, 10 und 20% MgO

¹⁾ O. ANDERSEN u. N. W. BOWEN, Z. anorg. Chem. **87** (1914), 283.

²⁾ H. v. WARTENBERG u. W. GURR, Z. anorg. u. allg. Chem. **190** (1930), 180 und **196** (1930), 381.

³⁾ H. v. WARTENBERG u. W. GURR, Z. anorg. u. allg. Chem. **196** (1931), 374.

anstieg bis 2400°, wo dann die starke Verdampfung beider Komponenten die Untersuchung MgO-reicherer Mischungen verbot. Bei dieser Überhitzung des Cr₂O₃ über seinem Schmelzpunkt zeigte sich weiter die schon bei der Bestimmung seines Schmelzpunktes¹⁾, 2275°, erwähnte Abdissoziation von O₂ in verstärktem Maße. Diese Frage wurde näher untersucht durch 10 Sek. langes Einhängen von reinen Cr₂O₃-Stäbchen in den heißen Ofen und darauf folgende möglichst genaue Analyse. In Cr₂O₃ sind 68,4% Cr, in Cr₃O₄ 70,9%.

Atmosphäre im Ofen	t° C	Gefunden % Cr	Berechnet % Cr ₃ O ₄
Luft	2305	69,2	33,3
O ₂	2310	68,88	15
Luft	2320	69,19	30

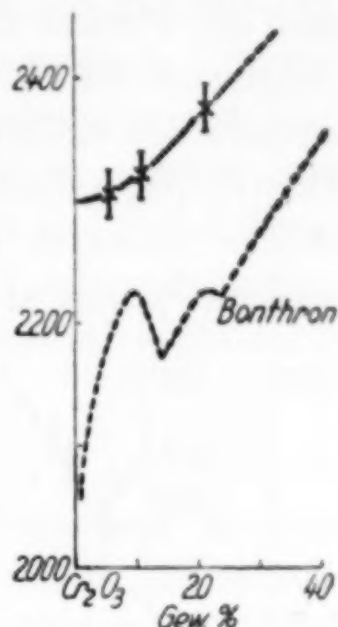


Fig. 4

So ungenau natürlich diese Bestimmung des Cr₃O₄-Gehaltes ist, so beginnt doch unzweifelhaft bei $p_{O_2} \frac{1}{5}$ —1 Atm. in der Gegend des Schmelzpunktes das Cr₂O₃ O₂ abzuspalten. Es bildet sich dann der kubische Spinell Cr₃O₄, in den das MgO für CrO eintreten kann, womit auch das Diagramm, soweit das kleine Kurvenstück ein Urteil erlaubt, übereinstimmt. Auch die Analysen der Mischungen sprechen sehr deutlich für eine Cr₃O₄-Bildung. Die Mischungen wurden mit Na-Metaborat aufgeschlossen, erst das Mg⁺⁺ bestimmt und dann das Cr titriert, wobei stets mehr Cr gefunden wurde, als dem Cr₂O₃ entsprach.

Mischung % MgO	t° C	mg Substanz	Gefunden:		Berechnet:	
					Substanzmenge, wenn Cr enthalten ist	
			mg MgO	mg Cr	als Cr ₂ O ₃	als Cr ₃ O ₄
5	2305	105,9	6,2	70,8	109,8	106,0
10	2320	101,0	10,5	63,2	101,9	99,8
20	2375	117,7	25,0	65,0	120,0	116,6

Der Vergleich der dritten Spalte mit den beiden letzten lehrt, daß zum mindesten der größte Teil des Cr als Cr₃O₄ vorliegt.

Erst recht wird eine solche, sogar noch weitergehende Reduktion eintreten beim Schmelzen in direkter Flamme. Es ist daher nicht

¹⁾ H. v. WARTENBERG u. H. J. REUSCH, Z. anorg. u. allg. Chem. 207 (1932), 1.

zu verwundern, daß die in das Diagramm eingezeichneten Punkte von BONTHRON¹⁾ völlig abweichen. Eine genauere Auseinandersetzung erübrigt sich, da seine Temperaturmessung unsicher ist, trotz der starken Verdampfung nur wenige Proben analysiert sind und die Punkte derart streuen, daß ohne Willkür sein detailliertes Diagramm mit 2 Verbindungen nicht aufgestellt werden kann. Besonders das tiefliegende angebliche Eutektikum zwischen Cr_2O_3 und $2\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ haben wir trotz aller Bemühungen nicht finden können. In der Literatur sind mehrere Verbindungen von Cr_2O_3 und MgO erwähnt,²⁾ teils als amorphe braune Pulver aus wäßrigen Lösungen,

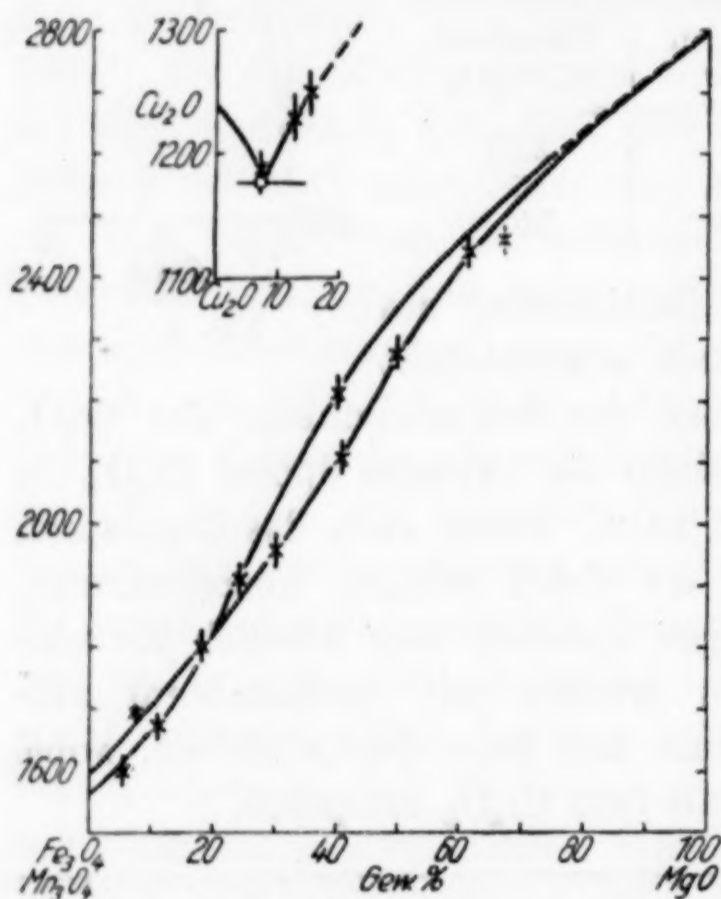


Fig. 5

Analyse wurden die gepulverten Schmelzkugeln mit NaHSO_4 aufgeschlossen und das Mn nach TREADWELL⁴⁾ als Sulfid gefällt. Das Mg wurde im Filtrat als Phosphat gewogen. Die Verdampfung oberhalb 2000° war sehr stark, z. B. bei 60% Mn_3O_4 verdampften 50%. Das Diagramm zeigt wie das von Fe_3O_4 Mischkristallbildung (Fig. 5).

teils durch Zusammenschmelzen der Komponente mit Borax als Flußmittel im elektrischen Kohleofen erhalten. Unsere Untersuchung lehrt, daß jedenfalls solche Verbindungen nur unter Zersetzung schmelzen können (Fig. 4).

Mn_3O_4

Mn_3O_4 wurde durch Glühen von KAHLBAUM'schem gefällten MnO_2 erhalten. Die wiederholt mit verschiedenen Präparaten ausgeführten Schmelzpunktsbestimmungen mit frisch geeichtem Pyrometer ergaben 1560° im Gegensatz zu den früher³⁾ erhaltenen 1705° . Zur

¹⁾ K. J. A. BONTHRON u. R. DURRER, Z. anorg. u. allg. Chem. **198** (1931), 153.

²⁾ GMELIN-KRAUT (7. Aufl. 1912), III, 690.

³⁾ H. v. WARTENBERG u. W. GURR, Z. anorg. u. allg. Chem. **196** (1931), 375.

⁴⁾ TREADWELL, Analytische Chemie (11. Aufl. 1930), S. 103.

Fe₃O₄

Das Eisenoxyd war ein KAHLBAUM'sches, aus Oxalat bereitetes Präparat, das bei den benutzten Temperaturen in Fe₃O₄ überging. Die Stabilitätsfrage ist in der Arbeit von WARTENBERG und REUSCH¹⁾ erläutert. Die Schmelzkugeln waren im Gegensatz zu den Mischungen mit Al₂O₃ durchaus dicht und glatt und stark magnetisch. Dünnschliffe wären erst bei zu hoch schmelzenden Mischungen mit sehr wenig Fe₃O₄ durchsichtig genug gewesen. Die Perlen wurden mit NaHSO₄ aufgeschlossen, das Fe⁺⁺⁺ mit SnCl₂ reduziert und mit KMnO₄ titriert, das MgO aus der Differenz bestimmt. Die Verdampfung war sehr schwach. Das einfache Diagramm zeigt Mischkristallbildung der beiden kubischen Komponenten an (Fig. 5).

NiO

NiO „reinst“ von KAHLBAUM schmolz im Gegensatz zu den früheren²⁾ Bestimmungen bei 1990° und nicht bei 2090°. Es wurde extra noch auf seine Reinheit untersucht durch elektrolytische Analyse und der Gehalt zu 99,9% NiO bestimmt. Die dunkelgrünen Schmelzkugeln wurden mit NaHSO₄ aufgeschlossen und das Ni elektrolytisch aus stark ammoniakalischer Lösung abgeschieden, das Mg aus der Differenz bestimmt. Oberhalb 2350° wurde die Verdampfung des NiO sehr stark. Es konnte nur festgestellt werden, daß der Schmelzpunkt noch höher liegt.

Die Erweichungspunkte ließen sich sehr gut beobachten. Das Diagramm gibt lückenlose Mischkristallbildung in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von HEDVALL³⁾, welcher diese von 27 bis 90% NiO verfolgen konnte, indem er die Komponenten mit KCl als Flußmittel bei 900° schmolz. Ebenso stellte PASSERINI⁴⁾ röntgenographisch Mischbarkeit in allen Verhältnissen fest (Fig. 6).

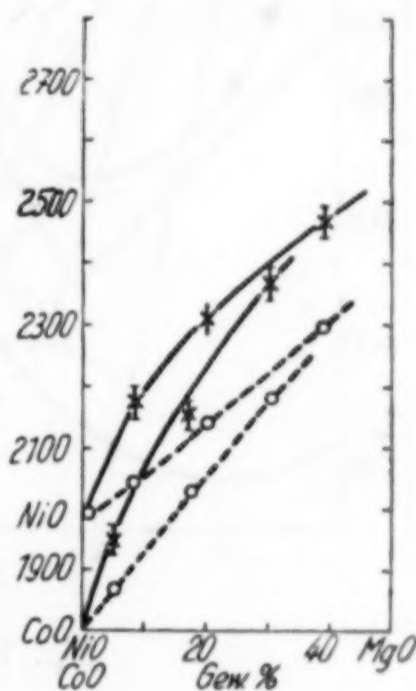


Fig. 6

CoO

Ebenso wie beim NiO mußte beim CoO festgestellt werden, daß der früher⁵⁾ mit aus Nitrat gewonnenem Oxyd bestimmte

¹⁾ H. v. WARTENBERG u. H. J. REUSCH, Z. anorg. u. allg. Chem. **207** (1932), 15.

²⁾ H. v. WARTENBERG u. W. GURR, Z. anorg. u. allg. Chem. **196** (1931), 375.

³⁾ J. A. HEDVALL, Z. anorg. u. allg. Chem. **103** (1918), 250.

⁴⁾ L. PASSERINI, Gaz. Chim. **59** (1929), 144.

⁵⁾ H. v. WARTENBERG u. W. GURR, Z. anorg. u. allg. Chem. **196** (1931), 375.

Schmelzpunkt 1935° nicht richtig, sondern ganz scharf 1810° war. Ni-freies CoO von Kahlbaum ergab nach verschiedenen Behandlungen stets dieses Resultat. Die Analyse wurde wie beim NiO ausgeführt. Die Verdampfung war bis 2350° gering. Das Diagramm zeigt lückenlose Mischkristallbildung in Übereinstimmung mit den beim NiO erwähnten älteren Autoren (Fig. 6).

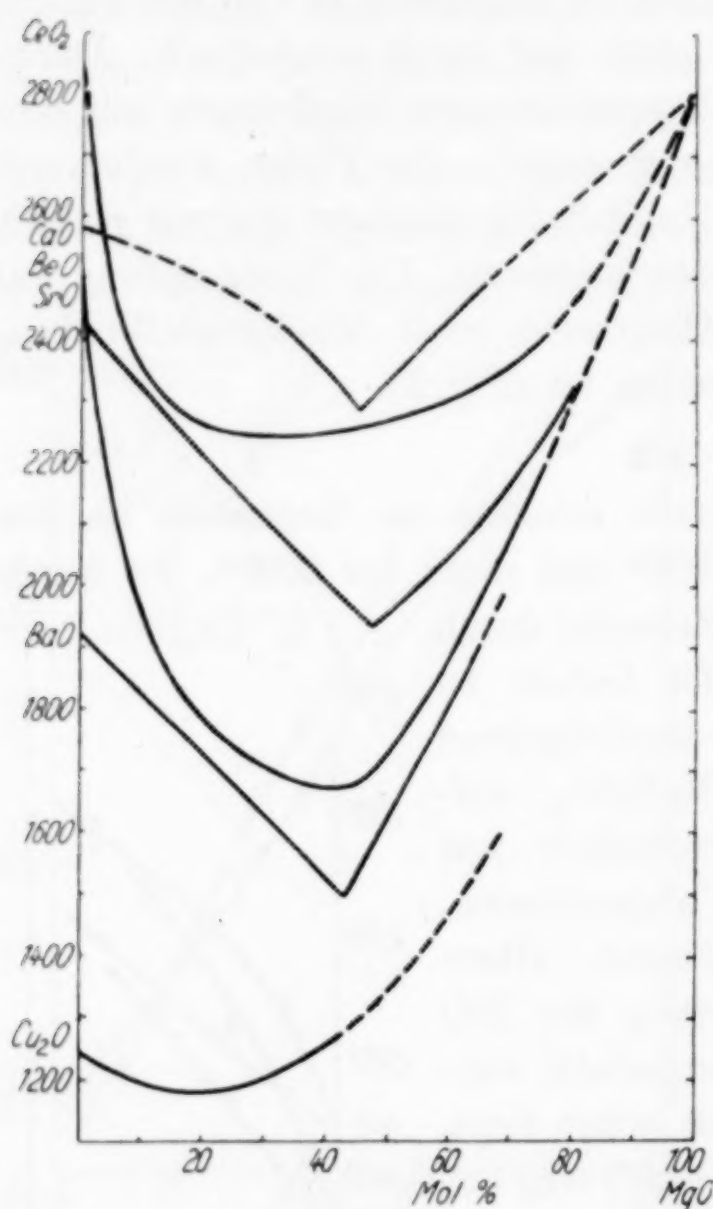


Fig. 7

Zum Schluß mögen noch einmal die erhaltenen Werte in Molprozent berechnet aufgetragen werden und zwar in Fig. 7 diejenigen Oxyde, welche weder Verbindungen noch Mischkristalle geben, in Fig. 8 diejenigen, welche das tun.

Zusammenfassung

1. Es wurden revidiert und verbessert die Schmelzpunkte von NiO zu 1990° , CoO zu 1810° und Mn_3O_4 zu 1560° .

2. Die Schmelzpunkte der Verbindungen $2\text{TiO}_2 \cdot \text{MgO}$ und $2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$ wurden neu bestimmt zu 1680° bzw. zu 1840° .

3. Die Oxyde NiO, $\text{CoO} \cdot \text{Mn}_3\text{O}_4$, Fe_3O_4 und Cr_3O_4 bilden Mischkristalle mit MgO.

4. Die nachfolgenden Oxyde geben weder Verbindungen noch Mischkristalle und haben folgende eutektische Schmelztemperaturen bei dem notierten Molprozentgehalt an MgO:

Oxid	Schmelzpunkt $^{\circ}\text{C}$	Mol-% MgO
CaO	2280°	etwa 55 Mol-%
SrO	1935°	50 „
BaO	$\sim 1500^{\circ}$	55 „
BeO	$\sim 1670^{\circ}$	60 „
CeO ₂	2240°	70 „
Cu ₂ O	1175°	80 „

5. Cr_2O_3 wird bei $p_{\text{O}_2} = \frac{1}{5}$ Atm. bei seinem Schmelzpunkt (rund 2300°) reduziert zu Cr_3O_4 .

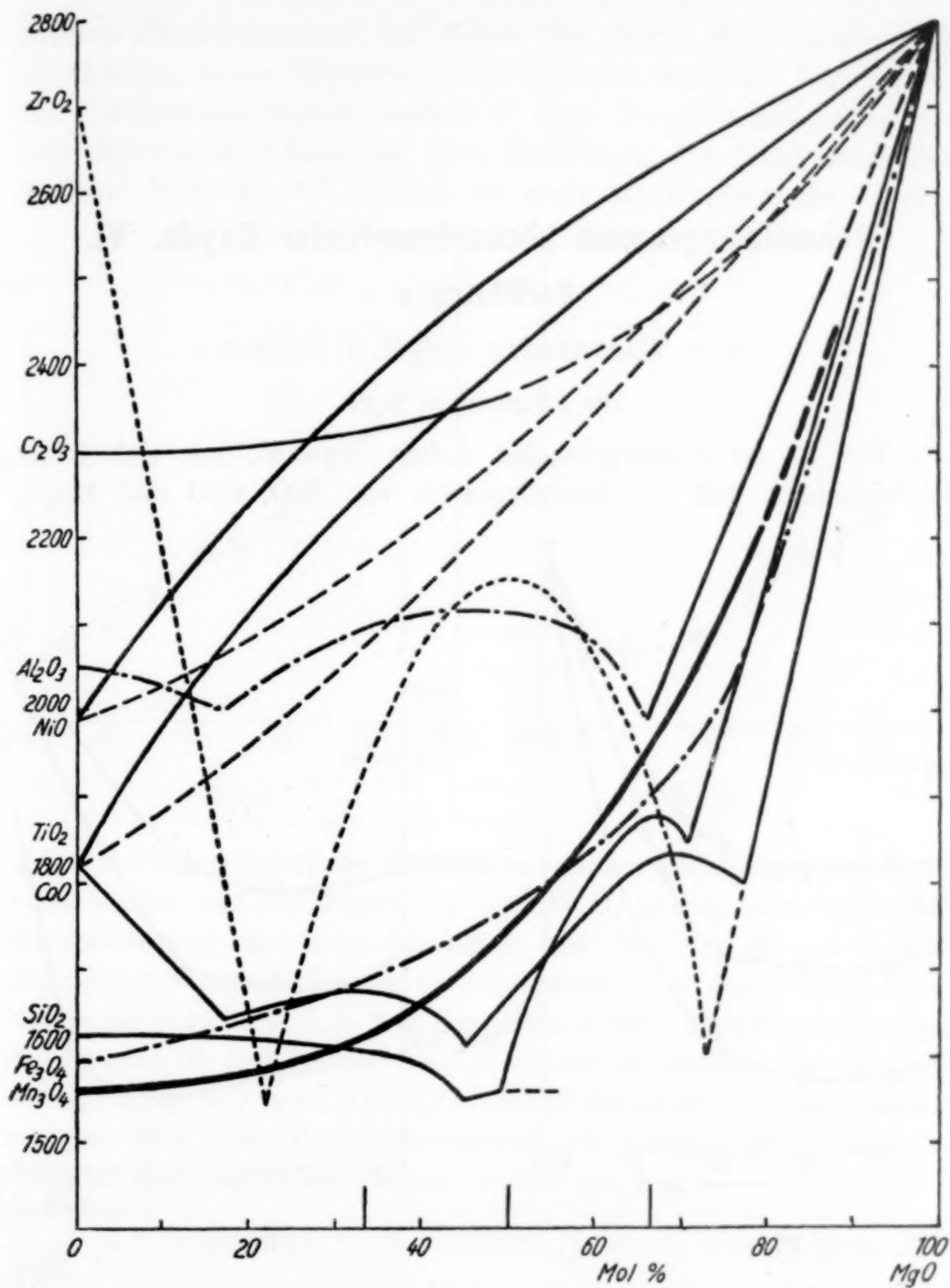


Fig. 8

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sind wir für Beihilfe zu dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

Danzig, Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. August 1932.

Schmelzdiagramme höchstfeuerfester Oxyde. VI.

Berichtigung

H. v. WARTENBERG und H. J. REUSCH

Mit 4 Figuren im Text

Wie in der vorhergehenden Arbeit erwähnt, hat sich leider herausgestellt, daß die Schmelzpunkte von NiO, CoO und Mn_3O_4

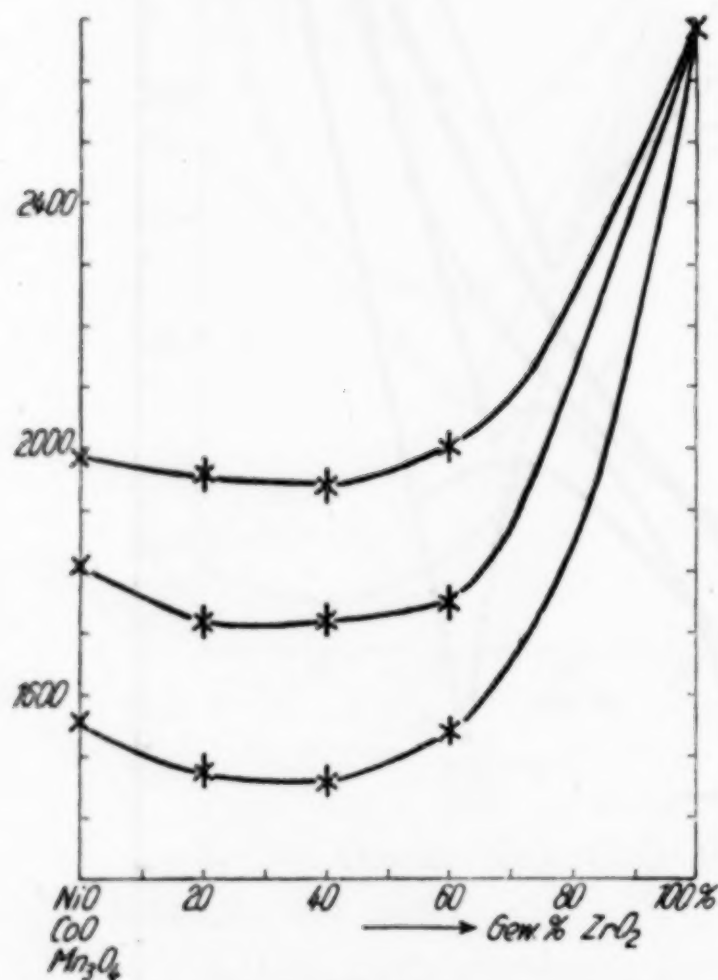


Fig. 1

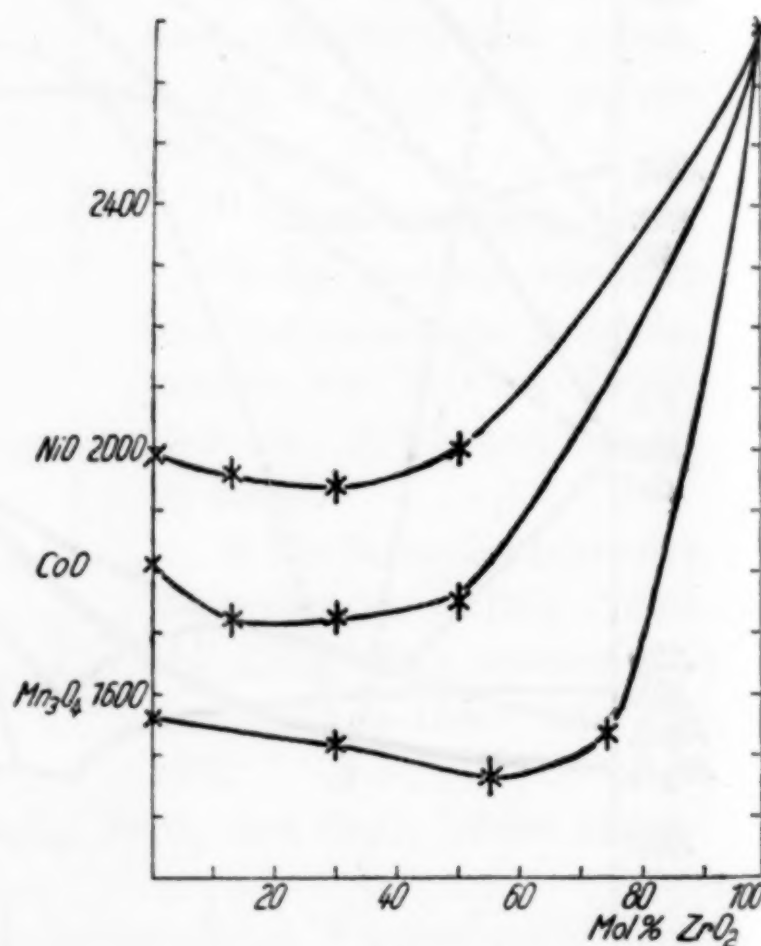


Fig. 2

in einer früheren Mitteilung¹⁾ zu hoch bestimmt sind, anscheinend infolge eines Pyrometerfehlers.

	NiO	CoO	Mn_3O_4
Alte Messung:	2090	1935	1705
Neue Messung:	1990	1810	1560

Es erschien deshalb notwendig, die Schmelzdiagramme dieser Oxyde mit ZrO_2 und Al_2O_3 zu wiederholen. Die Nachprüfung der

¹⁾ H. v. WARTENBERG u. W. GURR, Z. anorg. u. allg. Chem. 196 (1931), 374.

anderen Oxyddiagramme der Arbeit mit Herrn GURR erwies sich als unnötig, indem Stichproben die früheren Resultate bestätigten. Die Veränderung besteht einfach in einer Parallelverschiebung der alten Kurven ohne Änderung ihres Charakters. Die Neumessung des Systems $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Mn}_3\text{O}_4$ ¹⁾ vereinfacht auch die Deutung der Kurve,

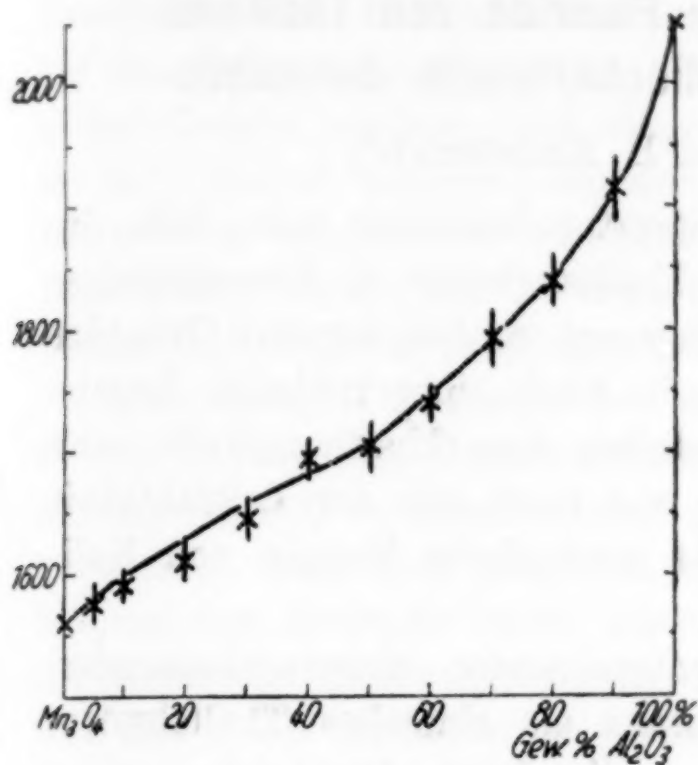


Fig. 3

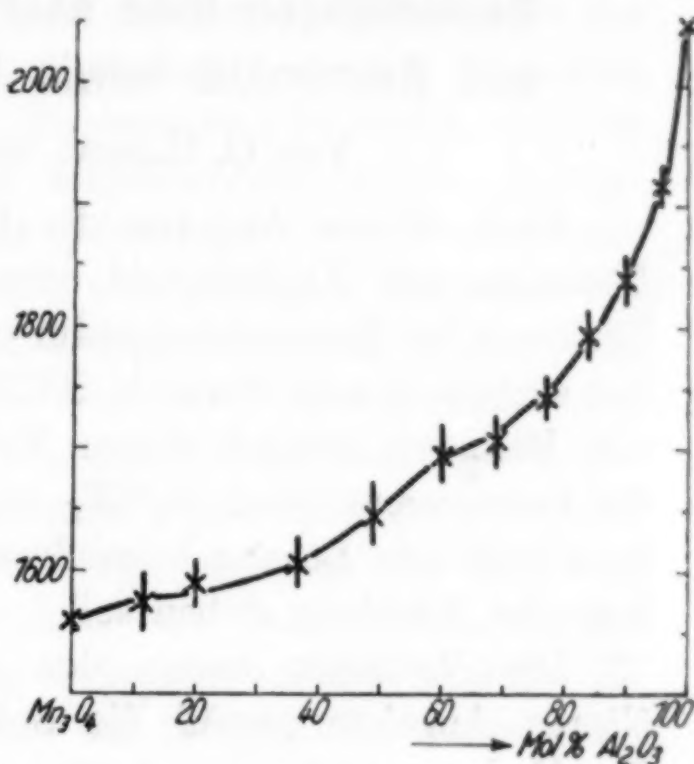


Fig. 4

indem das unverständliche Eutektikum an der Mn_3O_4 -reicheren Seite verschwindet und die Kurve der von Fe_3O_4 analog wird durch die Herunterlegung des Schmelzpunktes von Mn_3O_4 . Es seien hier nur die verbesserten Kurven wiedergegeben, von denen die ersten beiden die Figuren 2, 5, 6, 9 in der ersten Arbeit, die letzteren beiden die Figuren 10 und 14 der zweiten Arbeit zu ersetzen haben. Bei den Systemen NiO und CoO (Fig. 12 und 13 der zweiten Arbeit) braucht nur der NiO - bzw. CoO -Schmelzpunkt als Ausgangspunkt auf die richtigen Zahlen herabgesetzt zu werden.

¹⁾ H. v. WARTENBERG u. H. J. REUSCH, Z. anorg. u. allg. Chem. 207 (1932), 1.

Danzig, Anorganisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. August 1932.

Bemerkungen über saure Fluoride von Thallium und Ammonium sowie Mischkristalle derselben

Von O. HASSEL und H. KRINGSTAD¹⁾

Nach älteren Angaben der Literatur bekommt man, falls die Lösungen von Thallofluorid oder Thallocarbonat in überschüssiger Flußsäure bei Zimmertemperatur eingengt werden, reguläre Oktaeder des einfach sauren Fluorids HTlF_2 .²⁾ Nach einer späteren Angabe von BARLOT³⁾ kommt diesen Kristallen dem Thalliumgehalt nach die Zusammensetzung H_2TlF_3 zu, was noch mit der Leitfähigkeit ihrer wäßrigen Lösung beim Zusatz wechselnder Mengen von Kalilauge im Einklang stehen soll.

Die Verfasser haben den untereinander übereinstimmenden älteren Angaben gemäß die Substanz als einfaches Thallohydrofluorid betrachtet, eine Auffassung, die durch die Analyse eines unser früheren Mitarbeiters gestützt zu werden schien, und unter dieser Voraussetzung eine röntgenkristallographische Untersuchung des Salzes ausgeführt.⁴⁾ Das Ergebnis konnte natürlich nur für die Lokalisierung der Tl-Atome als völlig gesichert gelten, indem die F-Atome im Verhältnis zu den Tl-Atomen ein viel zu kleines Streuungsvermögen für Röntgenstrahlen besitzen, um einen in Betracht kommenden Beitrag zu den Röntgeninterferenzen zu liefern. Deshalb konnten nur aus Symmetriebetrachtungen heraus Aussagen über ihre Lagen gemacht werden.

Wir haben, um unsere damaligen Resultate näher zu prüfen, Versuche angestellt, das Tl in dieser Verbindung in verschiedenem Ausmaße durch NH_4 zu ersetzen, was uns tatsächlich ohne Schwierigkeit gelang, indem wir der Lösung von Thallocarbonat in starker Flußsäure vor dem Einengen wechselnde Mengen Ammoniak zu-

¹⁾ Die Ergebnisse dieser Arbeit sind auf der 4. Nordischen Chemikertagung, Oslo, Juni 1932 in einem Vortrag H. KRINGSTAD's mitgeteilt worden.

²⁾ BUCHNER, zitiert in GMELIN-KRAUT's Handbuch d. anorg. Chemie (1911); WILLM, Ann. chim. phys. [4] 5 (1865), 5.

³⁾ BARLOT, Compt. rend. 171 (1920), 1143. BARLOT glaubte ein neues saures Fluorid des Tl gefunden zu haben.

⁴⁾ O. HASSEL u. H. KRINGSTAD, Z. anorg. u. allg. Chem. 191 (1930), 36.

setzten. Es wurden in der Weise Kristalle verschiedener Zusammensetzung, und zwar mit einem Ammoniakgehalt zwischen etwa 4% und 19,2%, dargestellt und es zeigte sich nun, daß in den Röntgendiagrammen mit steigendem Zusatz von NH_3 , außer den schon früher bei dem Tl-Salz aufgefundenen Röntgeninterferenzen immer deutlicher neue Punkte auftreten, welche zwar die Richtigkeit des für das Tl-Salz angenommenen Elementarwürfels beweisen, es jedoch außer Zweifel stellten, daß dieser Elementarwürfel nicht, wie wir es auf Grund unserer Diskussion angenommen hatten, innen-zentriert, sondern in Wirklichkeit flächenzentriert sein muß. Gleichzeitig wurde, wie zu erwarten¹⁾, eine geringere Abnahme der Gitterkonstante mit steigendem NH_3 -Gehalt festgestellt (vgl. w. u.).

Da unsere Diskussion der Struktur unter der Annahme der Formel HTlF_2 eine Flächenzentrierung des Würfels zum mindestens außerordentlich unwahrscheinlich gemacht hatte, fanden wir es jetzt notwendig, neue und möglichst sorgfältige Analysen der in Frage kommenden Kristalle selbst auszuführen, um festzustellen, ob die angenommene Zusammensetzung der Substanz wirklich zutrifft. Es war uns in der Zwischenzeit gelungen, das Endglied der isomorphen Reihe — also Kristalle, welche praktisch frei von Tl waren — darzustellen. Es ist interessant, zu vermerken, daß diese thalliumfreien Kristalle immer noch (wie alle die übrigen) in schönen isotropen Oktaedern erhalten wurden, und daß deren Röntgendiagramme völlig identisch waren mit denjenigen, welche wir früher von einigen wohlkristallisierten Oktaedern bekommen hatten, die Herr cand. real. N. LUZANSKI vor ein paar Jahren in unserem Institut neben größeren Mengen von Ammoniumbifluoridkristallen erhielt, als er käufliches Ammoniumbifluorid aus sehr starker Flußsäure bei gewöhnlicher Temperatur umkristallisierte, und von denen wir also mit Sicherheit behaupten können, daß sie von jeder Spur von Thallium frei waren.

Wir versuchten zuerst in der reinen Thalliumverbindung das Tl durch Fällern als TlI oder Tl_2CrO_4 zu bestimmen, bekamen jedoch zu schwankende Werte, um diesen Analysen Gewicht beizulegen. Indem wir deshalb zu der elektrolytischen Bestimmung des Tl nach PAWECK und STRICKS²⁾ übergingen und bei 70° C mit einer geschmolzenen Kathode aus Wood'schem Metall arbeiteten, erhielten wir sehr schön reproduzierbare Werte, welche außerdem mit Kontroll-

¹⁾ Die Ionenradien für 6-Koordination sind: Tl 1,49 Å, NH_4 1,43 Å.

²⁾ H. PAWECK u. W. STRICKS, Z. analyt. Chem. 79—80 (1930), 126.

analysen nach der titrimetrischen Methode von E. ZINTL und G. RIENÄCKER¹⁾ vollständig übereinstimmten.

Auch die Bestimmung des Fluors als CaF_2 konnte zuerst nicht mit genügender Sicherheit erfolgen, da die Behandlung mit Essigsäure, um mitgefälltes Calciumcarbonat zu entfernen, auch nach mehrmaligem Wiederholen des Prozesses immer zu Gewichtsabnahme führte; wir gingen deshalb in der Weise vor, daß wir den genannten Niederschlag ($\text{CaF}_2 + \text{etwas CaCO}_3$) in SiF_4 ²⁾ überführten, in Wasser absorbierten und bei etwa 60—70° C mit Baryt titrierten. Auch nach dieser Methode schien eine Reproduzierbarkeit der Analyse größer als auf etwa 0,5% nicht leicht erreichbar; gleichzeitige Versuche mit reinem Flußspat überzeugten uns jedoch völlig bezüglich der Brauchbarkeit der Methode.

Die NH_3 -Bestimmungen geschahen in der üblichen Weise durch Destillation mit starker Kalilauge und Auffangen des NH_3 in abgemessenen Mengen von Salzsäure.

Die Ergebnisse unserer Analysen sind der Tabelle 1 zu entnehmen, in der gleichzeitig unter a) die nach den Formeln HTlF_2 , H_2TlF_3 , $\text{H}_2\text{TlF}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ und $\text{H}_2\text{TlF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ berechneten Zahlen eingetragen sind. Unter b) sind die entsprechenden Zahlen der reinen Ammoniumverbindung zu finden. Man sieht, daß für die Tl-Verbindung eine vollständige Übereinstimmung zwischen den gefundenen Werten und den aus der Formel $\text{H}_2\text{TlF}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ berechneten vorhanden ist, und daß im Falle der reinen Ammoniumverbindung von den aufgeführten Formeln nur die entsprechende Formel $\text{H}_2(\text{NH}_4)\text{F}_3 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ in Betracht kommt. Freilich ist der gefundene Ammoniakgehalt entschieden zu klein, wir glauben aber, daß dieser Befund bei den aus sehr stark saurer Lösung gefällten Kristallen so gedeutet werden muß, daß hier das Ammonium teilweise durch Hydroxonium (H_3O^+) ersetzt worden ist.

Aus der Gitterkonstante der reinen Tl-Verbindung ($8,567 \pm 0,006$), sowie aus der von uns bestimmten Dichte von 5,74 folgt für das Gewicht des Inhalts des Elementarwürfels die Zahl 2188,6, und da der Elementarkörper flächenzentriert ist, als „Molekulargewicht“ der vierte Teil davon, nämlich 547,2, während die Formel $2\text{H}_2\text{TlF}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 544,8 verlangt. Die Gitterkonstante der reinen Ammoniumverbindung beträgt dagegen $8,382 \pm 0,005$ und ihre Dichte nach unserer Bestimmung 1,96, woraus für das Gewicht eines Viertels der Elementar-

¹⁾ E. ZINTL u. G. RIENÄCKER, Z. anorg. u. allg. Chem. **153** (1926), 276.

²⁾ Die Temperatur im Entwicklungskolben wurde auf 200° C gehalten.

zelle als „Molekulargewicht“ 175,0 folgt, während die Formel $2\text{H}_2(\text{NH}_4)\text{F}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 172,1 ergeben würde.

Falls die eben abgeleitete Formel für die Thalliumverbindung richtig ist, muß man einfach durch Titration dieser Substanz mit $n/10$ -Barytlösung und Phenolphthalein als Indikator zu demselben Molekulargewicht von 272,4 gelangen können. In der Tat wurde in der Weise ein Molekulargewicht von 272,1 gefunden. Bei der reinen Ammoniumverbindung kann man erstens nicht erwarten, daß bei einer entsprechenden Titration der Umschlagspunkt scharf sein wird, und ebensowenig wird man erwarten können, daß dieser Umschlagspunkt genau nach Zusatz von zwei Äquivalenten Basenlösung eintritt. Durch Vergleich der Mengen von Baryt, welche notwendig sind, um einerseits im Falle des reinen Ammoniumbifluorids, andererseits bei der erwähnten Ammoniumverbindung einen Umschlag hervorzubringen, haben wir jedoch feststellen können, daß der Überschuß der letzteren Verbindung an HF gegenüber Ammoniumbifluorid angenähert von der aus der Formel berechneten Größe ist.

Die isomorphe Vertretbarkeit des Tl in der Verbindung $\text{H}_2\text{TlF}_3 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ durch NH_4 schließt wohl mit Sicherheit die Existenz eines komplexen Ions, wie etwa TlF_3^{2+} , aus. Die Aufgabe physikalisch-chemischer Untersuchungen der Lösungen der betreffenden Salze wird es sein, die Ionenarten festzustellen, welche in den Lösungen vorhanden sind. Zunächst beabsichtigen wir indessen, die vollständige Deutung unserer Röntgenogramme durchzuführen, um daraus Schlüsse bezüglich der in den festen Salzen vorhandenen Ionen ziehen zu können. Von vornherein würde man aus Symmetriegründen geneigt sein, Ionen von der Zusammensetzung $\text{H}_4\text{F}_6^{2+}$ anzunehmen, in denen die 6 F-Atome ein reguläres Oktaeder bilden, während die 4 H-Atome in Form eines regulären Tetraeders zwischen den Fluoratomen so angeordnet sind, daß jedes H-Atom in gleichem Abstand von 3 F-Atomen umgeben ist.

Zusammenfassung

Es wird gezeigt, daß die früher vielfach als HTlF_2 betrachtete regulär kristallisierende Substanz in Wirklichkeit die Zusammensetzung $\text{H}_2\text{TlF}_3 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ hat, und daß eine damit isomorphe Ammoniumverbindung $\text{H}_2(\text{NH}_4)\text{F}_3 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ dargestellt werden kann. Diese Substanzen bilden Mischkristalle in jedem Verhältnis.

Tabelle 1

a) Die Tl-Verbindung

%	Berechnet		Gefunden	Berechnet	
	HTlF ₂	H ₂ TlF ₃		H ₂ TlF ₃ + 1/2 H ₂ O	H ₂ TlF ₃ + H ₂ O
Tl	83,97	77,60	75,03	75,08	72,63
F	15,61	21,64	20,84	20,92	20,25

b) Die NH₄-Verbindung

%	Berechnet		Gefunden	Berechnet	
	NH ₄ HF ₂	NH ₄ H ₂ F ₃		NH ₄ H ₂ F ₃ + 1/2 H ₂ O	NH ₄ H ₂ F ₃ + H ₂ O
NH ₃	29,85	22,10	19,20	19,79	17,91
F	66,61	73,97	65,96	66,23	59,95

Oslo, Mineralogisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. August 1932.

Zur Existenz des Phosphorhexafluorid-Ions

VON WILLY LANGE

Mit einer Figur im Text

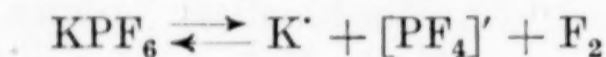
In einer ausführlichen Mitteilung konnte vor zwei Jahren über eine größere Anzahl anorganischer und organischer Salze der Phosphorhexafluorwasserstoffsäure $\text{H}[\text{PF}_6]$ berichtet werden.¹⁾ Als besonders bemerkenswert wurde hervorgehoben, daß die Säure sich hinsichtlich ihrer Salzbildung und der sonstigen Reaktionen vollkommen wie die Perchlorsäure $\text{H}[\text{ClO}_4]$ verhält. Des weiteren wurde jedoch gefunden, daß die Phosphorhexafluoride kristallographisch keine Ähnlichkeit mit den Perchloraten besitzen; die Alkalisalze kristallisieren vielmehr regulär in Kuben oder rechteckigen Tafeln.

Das $[\text{PF}_6]'$ -Ion gehört zu den beständigsten Halogenokomplexen. Wäßrige Lösungen der Alkaliphosphorhexafluoride zeigen noch nach mehreren Tagen keine Hydrolyse. Auch wäßrige Alkalien greifen das Anion beim Kochen nicht an; nur in mineralsaurer Lösung tritt ein langsamer Zerfall ein. Wird ein Alkalisalz mit festem Natriumhydroxyd schnell erhitzt, so erfolgt in der Schmelze erst bei einer Temperatur von über 400° eine heftige Reaktion unter Bildung von Fluorid und Phosphat. Diese Schwerangreifbarkeit des $[\text{PF}_6]'$ -Ions ist nur verständlich, wenn die Fluorliganden das Zentralatom Phosphor in hochsymmetrischer Oktaederanordnung einhüllen. Würden im Phosphorhexafluorid-Ion andersgeartete Anordnungen vorliegen, so müßte eine größere Empfindlichkeit des Komplexes gegenüber chemischen Agenzien zu beobachten sein, da dann einzelne Liganden dem Angriff leichter ausgesetzt sein würden. Des weiteren wäre auch die leichte Bildung von Zwischenprodukten bei der Hydrolyse zu erwarten, also das Auftreten eines Ions, wie z. B. $[\text{PF}_4(\text{OH})_2]'$ oder $[\text{PF}_4\text{O}_2]'''$, bei dem die exponierten Fluoratome durch die Hydroxylgruppe ersetzt sind. Derartige Beobachtungen konnten aber nie gemacht werden.

¹⁾ W. LANGE u. E. MÜLLER, Ber. **63** (1930), 1058.

Bei der vorläufigen kristallographischen Untersuchung der Alkali-phosphorhexafluoride Me^1PF_6 kam nun H. SEIFERT¹⁾ zu Anschauungen, die, um der Entstehung von Irrtümern vorzubeugen, einige Feststellungen erforderlich machen. Auf Grund von röntgenographischen Messungen und von Ätzversuchen zog H. SEIFERT den Schluß, daß im Kristall entgegen der Erwartung nicht *F*-Oktaeder, sondern *F*-Tetraeder das Zentralatom *P* umgeben und daß die überzähligen *F*-Ionen an anderen Stellen eingebaut werden müssen. Er nahm schließlich an, daß in Kristallen der Komplex $[\text{PF}_6]$ überhaupt nicht existiert, und er ließ es als möglich erscheinen, daß auch der Chemiker seine Anschauungen über die Existenz eines Ions $[\text{PF}_6]'$ in Lösung zu revidieren hat. Dabei wies er darauf hin, daß auf der so gewonnenen Grundlage — nämlich dem vermeintlichen Vorhandensein tetraedrischer $[\text{PF}_4]$ -Komplexe — die chemische und kristallchemische Analogie zur Perchlorsäure als plausibel erklärt erscheinen.

Zu diesen Ansichten ist zu bemerken, daß ein reversibler Zerfall der Salze in wäßriger Lösung in irgendeiner Weise — z. B. nach



— unmöglich ist. Denn nach einem derartigen Zerfall müßten sich mehrere Folgereaktionen abspielen, die Lösung würde ihre neutrale Reaktion verlieren, und die Salze wären beim Eindampfen nicht wieder zu gewinnen. Es sei nochmals betont, daß sich die Alkalisalze mit vollkommen neutraler Reaktion lösen und quantitativ wiedergewinnen lassen.

Ogleich nach dem chemischen Verhalten von vornherein kein Zerfall der Phosphorhexafluoride bei der Auflösung in Wasser außer in Kationen und $[\text{PF}_6]$ -Anionen denkbar ist, so habe ich zur größeren Sicherheit jetzt noch die Dissoziation des Kaliumsalzes KPF_6 mit der des Kaliumperchlorats KClO_4 verglichen. Dazu wurden die Gefrierpunktsdepressionen der verdünnten wäßrigen Lösungen unter vollkommen gleichartigen Bedingungen festgestellt. Die Ergebnisse finden sich in Fig. 1, die den Zusammenhang zwischen molekularer Konzentration und Gefrierpunktserniedrigung darstellt. Es ist ersichtlich, daß Depression und damit Dissoziation bei beiden Salzen bei gleichen molaren Konzentrationen genügend übereinstimmen. Das Kaliumphosphorhexafluorid muß also in wäßriger Lösung in Analogie zum Perchlorat ohne weitere Zersetzung in 2 Ionen zer-

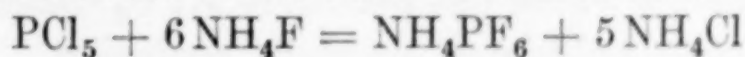
¹⁾ H. SEIFERT, Centralbl. f. Miner. usw. **11**, Abt. A (1930), 460; Fortschr. Miner., Kristallogr., Petrogr. **15** (1931), 70; Chem. Zbl. **1931** I, 2969.

fallen, in K^+ und $[PF_6]^-$. Nach allem entbehren demnach Ansichten über die Nichtexistenz des Ions $[PF_6]^-$ in wäßriger Lösung oder über seinen Zerfall jeder Grundlage.

Es bleibt somit die schwer erklärbare Tatsache bestehen, daß das Ion $[PF_6]^-$ sich chemisch vollkommen wie das anders aufgebaute Ion $[ClO_4]^-$ verhält. Doch konnte schon früher angedeutet werden (l. c.), daß auch die bekannten Hexafluorosäuren des Arsens, Antimons und Tantals vom gleichen Typus $H[XF_6]$ hinsichtlich ihres

chemischen Verhaltens perchloratähnliche Eigenschaften erkennen lassen, wie ja auch sogar die Platinchlorwasserstoffsäure $H_2[PtCl_6]$ in den meisten Reaktionen der Perchlorsäure ähnelt. Das Verhalten der Phosphorhexafluorwasserstoffsäure ist demnach nicht einzigartig.

Das Ion $[PF_6]^-$ ist in wäßriger Lösung vollkommen stabil, und für die Anordnung der F -Atome ist die oktaedrische die wahrscheinlichste. Die Erfahrung hat gezeigt, daß derartige, in wäßriger Lösung durchaus stabile, in sich abgeschlossene Gebilde auch beim Kristallisationsvorgang weitgehend erhalten bleiben. Es wäre nun außerordentlich interessant, wenn sich die von H. SEIFERT angenommene Zerlegung eines der stabilsten Halogenokomplexe, des $[PF_6]^-$ -Ions, im Kristall in $[PF_4]^-$ -Komplexe unter anderweitiger Unterbringung der beiden überschüssigen F -Atome bei der weiteren Untersuchung bestätigen würde, und es wäre damit wohl das erste Beispiel einer für den Chemiker unwahrscheinlichen, vollständigen Zerlegung eines chemisch schwer angreifbaren Komplexions im Kristallgitter bekannt. Die Untersuchungen in dieser Richtung sind jetzt wesentlich erleichtert worden, denn das Ammoniumsalz der Phosphorhexafluorwasserstoffsäure ist, wie jüngst festgestellt wurde¹⁾, in größeren Mengen verhältnismäßig leicht durch Umsetzung von Phosphorpentachlorid mit Ammoniumfluorid nach



¹⁾ W. LANGE u. G. V. KRUEGER, Ber. 65 (1932), 1253.

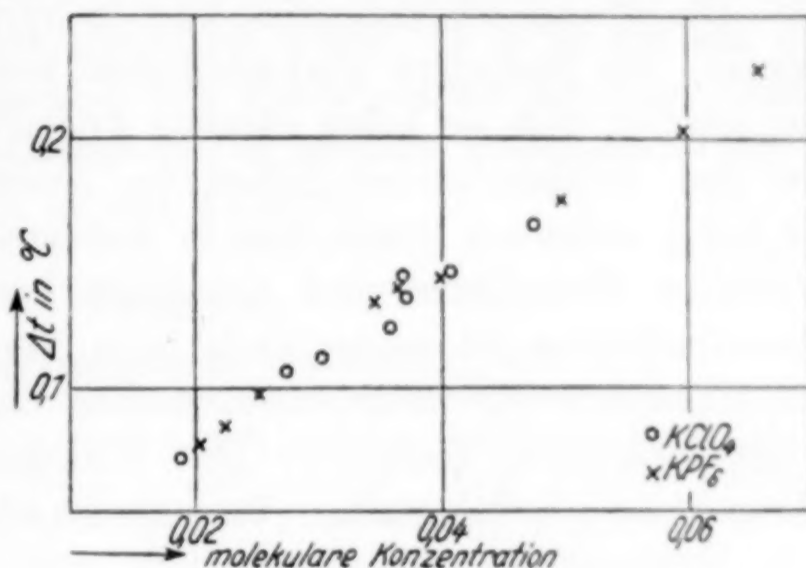


Fig. 1. Gefrierpunktsdepressionen wäßriger $KClO_4$ - und KPF_6 -Lösungen

zu gewinnen. Mit Hilfe des Ammoniumsalzes sind dann durch einfache Umsetzung die anderen Verbindungen der Phosphorhexafluorwasserstoffsäure darzustellen.

Die Phosphorhexafluoride sind in verschiedener Hinsicht interessant. Als besondere Merkwürdigkeit verdient noch hervorgehoben zu werden, daß sie keine näheren kristallographischen Beziehungen zu den entsprechenden Salzen der Arsenhexafluorwasserstoffsäure, $\text{H}[\text{AsF}_6]$, erkennen lassen, was in Anbetracht der großen Ähnlichkeit zwischen Phosphaten und Arsenaten besonders auffällig ist. Die Arsenverbindungen zeigen auch beim Vergleich mit den Phosphorhexafluoriden die perchloratähnlichen Eigenschaften nur in stark abgeschwächtem Maße. — Die Wirksamkeit der Phosphorhexafluoride im physiologischen Versuch ist ebenfalls recht merkwürdig. Die Häufung der Fluoratome läßt eine beträchtliche Giftwirkung erwarten. Nach freundlicher Mitteilung der J. D. RIEDEL-E. DE HAËN A.-G. hat in ihrem Laboratorium Herr Dr. LUDWIG jedoch festgestellt, daß sowohl das Ammonium- als auch das Kaliumphosphorhexafluorid gegen Organismen relativ indifferent sind. Bakterien und Hefen werden in 1%igen Lösungen in der Entwicklung nicht gehemmt, auch Protozoen werden nicht geschädigt. Ein Kaltblüter (*Rana esculenta*) wird subkutan durch eine Dosis von 0,1 g pro kg Körpergewicht nicht erkennbar beeinflußt, und auch die hohe Dosis von 0,5 g pro kg führt nicht zum Tode. Beim Kaninchen verursacht eine subkutane oder intravenöse Gabe von 0,02 g NH_4PF_6 pro kg keine schädigende Beeinflussung von Atmung oder Puls. Diese physiologische Indifferenz und die Beständigkeit des $[\text{PF}_6]'$ -Ions gegenüber chemischen Einflüssen erinnern etwas an das Verhalten des edelgasähnlichen Moleküls des Schwefelhexafluorids SF_6 , das im Bau dem $[\text{PF}_6]'$ weitgehend ähnlich sein dürfte.

Versuche

Zur Kontrolle wurde das als Ausgangsmaterial dienende Ammoniumphosphorhexafluorid nochmals durchanalysiert. P und F bestimmte cand. phil. G. STEIN ohne Kenntnis der Substanz und der Einwaage, N und H das Mikro-Chemische Laboratorium Dr. WEILER, Charlottenburg.

NH_4PF_6	Ber.	8,59% N	2,47% H	19,03% P	69,90% F
	Gef.	8,54% „	2,34% „	18,88% „	70,18% „

Durch Eindampfen des Ammoniumsalzes mit der berechneten Menge von Kalilauge wurde das benötigte KPF_6 dargestellt und nach mehrmaligem Umkristallisieren ebenfalls analysiert.

KPF_6	Ber.	16,86% P	61,91% F	Gef.	16,85% P	61,68% F.
----------------	------	----------	----------	------	----------	-----------

Die durch KClO_4 und KPF_6 hervorgerufenen Gefrierpunktsdepressionen wäßriger Lösungen wurden in der Apparatur nach BECKMANN bestimmt. Bei den Messungen wurde vor allem darauf geachtet, daß bei ähnlichen Konzentrationen der beiden Reihen unter gleichen Bedingungen gearbeitet wurde, da es ja nur auf die Feststellung etwaiger außerhalb der Fehlergrenzen liegender Differenzen ankam. Die Wassermenge betrug bei allen Versuchen 19,978 g. Die Ergebnisse finden sich in den Tabellen.

Tabelle 1
Gefrierpunktsdepression durch KClO_4

KClO_4 in g	0,0527	0,0762	0,0842	0,0993	0,1018	0,1028	0,1125	0,1313
Δt in $^{\circ}\text{C}$	0,071	0,106	0,112	0,124	0,144	0,137	0,146	0,165
Molare Konz.	0,0190	0,0275	0,0304	0,0359	0,0368	0,0371	0,0406	0,0474

Tabelle 2
Gefrierpunktsdepression durch KPF_6

KPF_6 in g	0,0759	0,0828	0,0931	0,1277	0,1352	0,1484	0,1832	0,2197	0,2416
Δt in $^{\circ}\text{C}$	0,077	0,083	0,097	0,133	0,143	0,145	0,177	0,203	0,228
Molare Konz.	0,0206	0,0225	0,0253	0,0347	0,0368	0,0403	0,0498	0,0597	0,0657

Zusammenfassung

Das Phosphorhexafluorid-Ion $[\text{PF}_6]'$ unterliegt beim Auflösen in Wasser keinem irgendwie gearteten Zerfall.

Der Bau des in Lösung befindlichen Ions ist als hochsymmetrisch anzusehen, die Fluorliganden liegen demnach wahrscheinlich in den Ecken eines Oktaeders.

Eine Zerlegung des Anions im Kristallgitter würde der bewährten Anschauung widersprechen, daß einfache, in verdünnter Lösung vollkommen stabile Gebilde auch beim Kristallisationsprozeß weitgehend erhalten bleiben.

Berlin, Chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 16. September 1932.

Substituierte komplexe Cyano-Kobaltiate

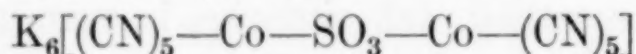
I. μ -Sulfito-Dekacyano-Hexakalium-Dikobaltiat

VON PRIYADARANJAN RÂY¹⁾

Das erste Beispiel eines einfach substituierten Kobaltcyanides war das von RÂY²⁾ hergestellte Thiosulfato-Pentacyano-Kaliumkobaltiat $K_4[Co(S_2O_3)(CN)_5]$. Es folgte dann die Darstellung einer Reihe anderer Salze derselben Komplexsäure und die Gewinnung der freien Säure selbst in zwei isomeren Formen.³⁾

In der vorliegenden Arbeit wird die Herstellung von Sulfito-Dekacyano-Hexakalium-Kobaltiat beschrieben.

In Verbindung mit gewissen magnetischen Messungen sollte Kalium-Kobaltocyanid hergestellt werden durch Einwirkung von Kaliumcyanid auf eine kalte Lösung von Kobaltchlorid, die mit Schwefeldioxyd gesättigt war, wie ALVAREZ⁴⁾ beschrieben hat und wie in manchen Lehrbüchern angegeben ist. Die glänzend orangefarbenen seidigen Kristalle erwiesen sich in trockenem Zustande als ganz beständig; sie enthielten das Sulfitoradikal. Die Lösung dieses Stoffes, die in der Kälte ziemlich beständig ist, ergab dieselben charakteristisch gefärbten Niederschläge mit Zink- und Nickelsalzen, die ALVAREZ beobachtet hatte. Bei der Analyse ergab der Stoff die Zusammensetzung $K_6Co_2SO_3(CN)_{10}$, was sich nur durch die Formel



als zweikernige Brückenverbindung wiedergeben läßt.

Diese Auffassung wird bestätigt durch die Bildung eines Zink-Kaliumsalzes bei der Umsetzung der Verbindung mit einem Zinksalz.

Durch diese Versuche wird entscheidend bewiesen, daß das Verfahren von ALVAREZ zur Herstellung von Kalium-Kobaltocyanid unrichtig ist; man erhält dabei die erwähnte zweikernige Sulfito-Verbindung und nicht Kalium-Kobaltocyanid.

¹⁾ Aus dem englischen Manuskript übersetzt von I. KOPPEL-Berlin.

²⁾ P. RÂY, Journ. Soc. chem. Ind. 4 (1927), 325.

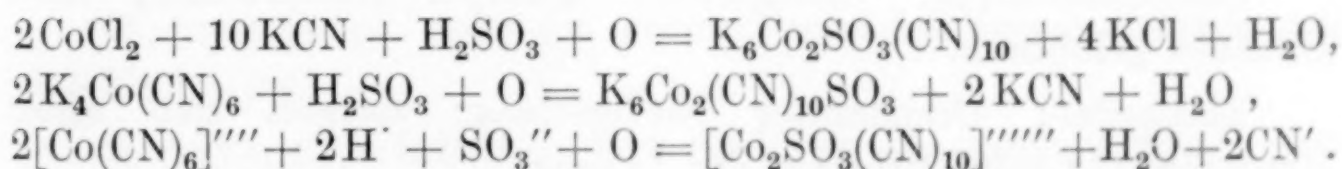
³⁾ P. RÂY u. S. N. MAULIK, Z. anorg. u. allg. Chem. 199 (1931), 353.

⁴⁾ E. P. ALVAREZ, Ann. Chim. anal. 15 (1910), 129; Chem. Zbl. 1910, I, 2035.

Alle Eigenschaften, die diesem zugeschrieben werden, kommen in Wirklichkeit jenem zu. Reines Kalium-Kobaltoeyanid ist nicht orangerot, sondern bildet ein tief amethystfarbenes Kristallpulver. In dieser Form wird die Verbindung auch in einigen Lehrbüchern beschrieben. Es scheint, daß der von ALVAREZ hergestellte Stoff nicht analysiert wurde, und daß die Eigenschaften nicht genauer untersucht sind. Alle seine Schlüsse scheinen aus qualitativen Reaktionen abgeleitet zu sein.

Darstellung. Eine Lösung von 10 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 16—20 cm³ Wasser wurde auf -2° bis -3° gekühlt und mit SO_2 gesättigt. Diese Lösung goß man tropfenweise unter Rühren in eine fast gesättigte Lösung von Kaliumcyanid (15 g), die auf -10° bis -12° abgekühlt war. Es trat beträchtliche Erwärmung ein; der Zusatz der Kobaltlösung wurde so geregelt, daß die Temperatur nicht viel über 0° stieg. Gegen Ende des Versuches begann die Abscheidung orangeroter Kristalle. Nach Zusatz der gesamten Kobaltlösung wurden einige Tropfen Alkohol hinzugefügt, und das Gemisch blieb eine zeitlang im Kühlbade stehen. Die orangeroten Kristalle wurden dann abfiltriert und mit Alkohol von 60% gewaschen. Man löste die Kristalle in möglichst wenig eiskaltem Wasser, das etwas Schwefeldioxyd und Kaliumcyanid enthielt, und fällte abermals mit Alkohol. Die nunmehr erhaltenen Kristalle wurden zuerst mit Alkohol von 60%, dann mit absolutem Alkohol gewaschen und schließlich im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute: 7—8 g kristallisiertes Produkt.

Bei der Reaktion wird Kobaltosalz in Gegenwart von schwefliger Säure zu Kobaltisalz oxydiert. Dieser Vorgang kann als „induzierte“ Reaktion betrachtet werden:



Die Oxydation wird wahrscheinlich befördert durch die gleichzeitig ablaufende Reaktion: $2\text{H}^+ + \text{SO}_3^{''} + \text{O} = 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{''}$. Demnach beschleunigt die schweflige Säure katalytisch die Oxydation von Kobaltosalzen unter den Versuchsbedingungen.

Gefunden					Berechnet für
					$\text{K}_6[(\text{CN})_5\text{Co} \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{Co}(\text{CN})_5]$
% Co =	16,8	17,00	16,8	16,94	17,05
% S =	4,75	—	4,51	—	4,62
% N =	—	—	20,0	—	20,23
% K =	33,7	33,63	34,25	—	33,9

Eigenschaften und Reaktionen: Der Stoff besteht aus glänzend orangeroten seidigen Kristallen, die sich in kaltem Wasser sehr leicht zu einer dunkel-orangeroten Flüssigkeit lösen. Die Lösung wird bei langsamen Erwärmen dunkler, dann grün und schließlich gelb unter Abscheidung eines gelbbraunen schleimigen Niederschlages. Bei schnellem Erhitzen zersetzt sie sich unter Bildung eines roten schleimigen Niederschlages, wobei sie sofort gelb wird. Eine ähnliche Zersetzung tritt mit Säuren in der Kälte ein unter Entwicklung von SO_2 , aber ohne Zwischenbildung der grünen Farbe. Beim Kochen mit Alkali wird die orangerote Lösung zuerst grün und dann gelb unter Fällung einer kleinen Menge von Kobalthydroxyd.

Kalium-Kobaltocyanid gibt eine dunkelrote Lösung und wird beim Erhitzen hellgelb ohne Bildung eines Niederschlages, indem sich Kalium-Kobalticyanid bildet. Mit den Salzen schwerer Metalle entstehen die bereits beschriebenen charakteristischen Niederschläge, die sich in der Hitze leicht zersetzen. Silbernitrat gibt einen schokoladeroten Niederschlag, der in Ammoniak löslich ist und beim Erhitzen braun wird.

Bleiacetat: Glänzend gelber, körniger Niederschlag; beim Erhitzen schwarz.

Quecksilber(2)-chlorid: Kein Niederschlag, Lösung zersetzt sich beim Kochen unter Bildung von Merkurosalz und Entwicklung von SO_2 .

Kupfer(2)-salze: Braunroter Niederschlag, in Ammoniak blau löslich. Diese Lösung zersetzt sich beim Kochen unter Bildung einer hellgrünen Masse.

Cadmiumchlorid: Orangeroter, körniger Niederschlag, nach Erhitzen gelbbraun.

Zinksulfat: Orangeroter Niederschlag; zersetzt sich unter Braunfärbung beim Erhitzen der Lösung.

Eisen(3)-chlorid: Dunkelroter Niederschlag, schnell zu einer schmutziggelben Masse zersetzlich.

Mangan(2)-salz: Glänzend orangeroter, flockiger Niederschlag, beim Erhitzen dunkelgrün.

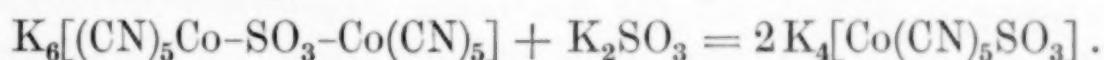
Kobalt(2)-salz: Glänzend orangeroter Niederschlag in der Kälte; schmutzigbraun beim Erhitzen.

Nickel(2)-salz: Glänzend gelber Niederschlag, in Ammoniak löslich, wird beim Erhitzen zuerst orangerot und dann grünlichgelb.

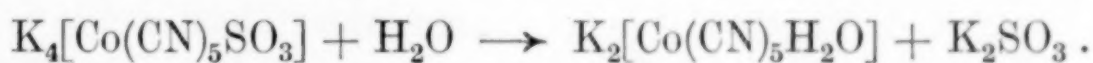
Das Zinksalz wurde hergestellt durch Zusatz einer kalten Lösung des Kaliumsalzes zu einer gekühlten Zinksulfatlösung. Der glänzend orangerote Niederschlag wurde mehrfach mit eiskaltem Wasser dekantiert und dann filtriert. Man wusch ihn auf dem Filter zuerst mit eiskaltem Wasser, dann mit Alkohol und trocknete schließlich im Vakuum über Schwefelsäure. Bei der Analyse verschiedener Proben ergab sich, daß die Produkte wechselnde Mengen von Zink und Kalium enthielten, während die Zusammensetzung des komplexen Anions, d. h., das Verhältnis zwischen Co, SO₃ und CN praktisch unverändert blieb. Dies zeigt, daß ein Zink-Kaliumsalz veränderlicher Zusammensetzung entsteht, was wahrscheinlich auch bei den übrigen Schwermetallsalzen zutrifft.

Konstitution: Der beschriebene Stoff läßt sich auf Grund seiner Zusammensetzung nur als μ -Sulfito-Dekacyano-Hexakalium-Kobaltiat $K_6[(CN)_5Co-SO_3-Co(CN)_5]$ auffassen.

Man erwartete daher, daß bei Behandlung mit K₂SO₃ zwei Molekeln Sulfito-Pentacyano-Kalium-Kobaltiat entstehen, nach der folgenden Gleichung:



Tatsächlich fand man, daß bei Zusatz von Kaliumsulfid die unbeständige tieforangefarbige Lösung sich allmählich grün und dann gelb färbte ohne Abscheidung eines Niederschlages. Die gelbe Lösung gab beim Eindampfen jedoch keine Sulfitoverbindung, sondern Kristalle von K₂SO₃, wobei eine tiefgelbe Lösung eines stark-löslichen Stoffes zurückblieb, die wahrscheinlich K₂[Co(CN)₅H₂O] enthielt, die durch Hydrolyse des Sulfitosalzes entstanden ist:



Wahrscheinlich steht die grüne Farbe im Zusammenhang mit der Hydrolyse.

Analysenverfahren: Der Stoff wurde durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure zersetzt; in der Sulfatlösung bestimmte man Kobalt entweder durch Elektrolyse oder durch Fällung mit Rubeansäure¹⁾, oder mit Ammoniumsulfidlösung. Kalium wurde in dem Filtrat bestimmt nach Fällung mit Rubeansäure. Nach Oxydation des Stoffes mit ammoniakalischem H₂O₂ oder Br wurde Schwefel als BaSO₄ bestimmt. Die Bestimmung des Cyans bot einige Schwierigkeiten; sowohl nach dem Verfahren von KJELDAHL wie

¹⁾ P. RÂY u. M. R. RÂY, Journ. Indian chem. Soc. **3** (1926), 118.

durch Verbrennung erhielt man zu niedrige Werte; dies ist wahrscheinlich auf CN-Verluste beim Erwärmen zurückzuführen. Man konnte die Schwierigkeit in der folgenden Weise überwinden. Die auf CN zu untersuchende Substanz wurde in ein kleines Rohr eingewogen, das man mit vorher ausgeglühtem Quarzsand füllte. Dieses Rohr brachte man dann unter ein Gemisch von K_2SO_4 und starker Schwefelsäure in einem großen Reagenzrohr aus hartem Glas oder in einem kleinen Kjeldahlkolben und ließ das Ganze solange ungestört stehen, bis die Masse mit der Säure durchfeuchtet war, dann erst wurde anfänglich schwach und später stark erhitzt. Das hierbei gebildete Ammoniumsulfat bestimmte man durch Destillation mit NaOH in der üblichen Weise. Die Darstellung der Aquo- und Sulfito-Pentacyanoverbindungen wird zur Zeit untersucht.

Calcutta (Indien), *University College of Science, Chemical Laboratory.*

Bei der Redaktion eingegangen am 26. August 1932.

Beiträge zur systematischen Indikatorenkunde

19. Mitteilung¹⁾

Über Wesen und Bedeutung des „Wasserstoffeffekts“

Von A. THIEL und G. COCH

In einer neueren Mitteilung²⁾ gibt L. WOLF eine Deutung des von ihm „Wasserstoffeffekt“ genannten³⁾ Phänomens. Danach beruht die Ansäuerung, die neutralsalzhaltige, schwach gepufferte Lösungen in Berührung mit einer Platin-Wasserstoffelektrode erfahren, auf dem Austausch von Wasserstoffionen der Elektrodendoppelschicht gegen Alkalimetallionen der sie umgebenden Flüssigkeit.

Die Untersuchungen, die zu diesem Schlusse führen, sind mit Hilfsmitteln ausgeführt worden, die eine präzisere Bestimmung der Säurestufenverschiebungen gestatten als die rohere Apparatur der früheren Versuche. Auch werden jetzt genauere Angaben über die Zusammensetzung der benutzten Lösungen gemacht und mögliche Fehler infolge Zutritts von Kohlendioxyd durch eine geeignete Versuchsanordnung vermieden. Man darf also den experimentellen Ergebnissen volles Vertrauen entgegenbringen.

Um so mehr ist von Interesse die Frage, wie sich diese Ergebnisse mit den abweichenden Resultaten unserer Untersuchungen, die von Anfang an in der vorstehend gekennzeichneten exakten Weise durchgeführt worden sind, vertragen.

Zunächst sei das von uns früher beigebrachte Material durch einige neuere Versuchsergebnisse ergänzt. Wir haben systematische Versuche über das Verhalten verschieden stark gepufferter Lösungen ohne und mit Neutralsalzgehalt angestellt. Ergebnisse solcher Versuche sind in den Tabellen 1 und 2 enthalten.

Wie die nachstehenden Resultate ganz zweifelsfrei zeigen, ist der „Behandlungseffekt“⁴⁾ in allen Fällen äußerst gering und daher ohne

¹⁾ 18. Mitteilung: Z. anorg. u. allg. Chem. **200** (1931), 419.

²⁾ L. WOLF, Z. Elektrochem. **38** (1932), 622.

³⁾ L. WOLF, Z. Elektrochem. **36** (1930), 804.

⁴⁾ Wir nennen so den durch die Behandlung mit Wasserstoff, das Umfüllen der Lösung und sonstige Operationen bedingten Effekt [Z. anorg. u. allg. Chem. **200** (1931), 426].

Tabelle 1

Neutralsalzfreie Lösung. Indikator: Bromthymolblau
 Säurestufe: 7,1 (in $1/15$ mol. Lösung). Puffer: Na_2HPO_4 und KH_2PO_4

Pufferkonzentration (m)		Effekt (ΔpH)	Pufferkapazität (ΔpH durch $0,4 \text{ cm}^3$ $0,1 \text{ n-HCl}$ auf 50 cm^3)
gesamt	im einzelnen		
$1/15$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,045 \text{ sek.} \\ 0,022 \text{ prim.} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -0,002 \end{array} \right.$	—
$1/30$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,0217 \text{ sek.} \\ 0,0118 \text{ prim.} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -0,001 \end{array} \right.$	—0,039
$1/60$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,0107 \text{ sek.} \\ 0,0061 \text{ prim.} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} +0,005 \end{array} \right.$	—0,054
$1/120$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,0054 \text{ sek.} \\ 0,0029 \text{ prim.} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} +0,001 \end{array} \right.$	—0,190

Tabelle 2

Neutralsalzgehalt: 1 m-KCl; Indikator: Bromthymolblau
 Säurestufe wie in Tabelle 1. Puffer: Na_2HPO_4 und KH_2PO_4

Pufferkonzentration (m)		Effekt (ΔpH)	Pufferkapazität (ΔpH durch $0,4 \text{ cm}^3$ $0,1 \text{ n-HCl}$ auf 50 cm^3)
gesamt	im einzelnen		
$1/15$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,052 \text{ sek.} \\ 0,015 \text{ prim.} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} +0,002 \end{array} \right.$	—0,016
$1/30$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,026 \text{ sek.} \\ 0,007 \text{ prim.} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} +0,009 \end{array} \right.$	—0,048
$1/60$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,0131 \text{ sek.} \\ 0,0036 \text{ prim.} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} -0,009 \end{array} \right.$	—0,122
$1/120$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,0065 \text{ sek.} \\ 0,0018 \text{ prim.} \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} +0,007 \end{array} \right.$	—0,192

praktische Bedeutung; zudem trägt er wechselndes Vorzeichen (der normale Effekt ist negativ). Es zeigt sich auch keine Abhängigkeit von dem Neutralsalzgehalte.

Damit ist bewiesen, daß in unserer Anordnung (die auf die Vermeidung von Kohlensäurefehlern hinzielt) kein irgendwie in Betracht kommender grundsätzlicher Meßfehler auftritt. Um auf die Vermutungen von L. WOLF¹⁾ hinsichtlich der Verschiedenheiten zwischen seiner und unserer Versuchsanordnung einzugehen, sei mitgeteilt, daß unsere Elektrode $2 \times 0,5 \text{ cm} \times 2,5 \text{ cm} = 2,5 \text{ cm}^2$ Oberfläche besaß (die frühere Angabe von $3\text{—}4 \text{ cm}^2$ beruhte auf einer Verwechslung) und stets in 100 cm^3 Flüssigkeit eintauchte. Die räumlichen Verhältnisse sind also mit denen der Tabelle 1 von WOLF (Versuche 1—3b) annähernd vergleichbar. Daß bei ihm dabei Effekte bis zu $-0,04$ Einheiten (im Versuch 3b)²⁾ auftreten, erklärt sich wohl

¹⁾ L. WOLF, Z. Elektrochem. **38** (1932), 626.

²⁾ Das berechnet sich aus seinen optischen Angaben unter der Voraussetzung, daß er nahe der Halbwertstufe gemessen hat.

zwanglos aus der von ihm offenbar angewandten übermäßig starken Platinierung.¹⁾ Diese muß natürlich in entsprechend höherem Grade Adsorptionserscheinungen hervorrufen.

Des weiteren weisen wir darauf hin, daß unsere Elektrode vor jeder neuen Verwendung mehrere Stunden lang (oft über Nacht) in kaltes Wasser gestellt wurde. Die Vermutung²⁾ von WOLF, daß mangels einer solchen Behandlung ein „Wasserstoffeffekt“ ausgeblieben sei, ist also hinfällig.

Es kann keinem Zweifel unterliegen, daß unter extremen Verhältnissen, d. h. bei Verwendung sehr großer Mengen von Platinschwarz (große Elektrode bzw. übermäßig starkes Platinieren) neben kleinen Elektrolytmengen, im Sinne der Beobachtungen von L. WOLF eine Veränderung der Säurestufe eintritt, welche die Messung nach dem elektromotorischen Verfahren fälschen kann. Das ist aber keine grundsätzlich neue Entdeckung, sondern eine Erscheinung, die bereits als KOLTHOFF-KAMEDA-Effekt bekannt ist.³⁾ Für sie die neue Bezeichnung „Wasserstoffeffekt“ einzuführen oder anzunehmen, liegt u. E. kein Grund vor.⁴⁾

Für die praktische Ausführung elektromotorischer Messungen von Säurestufen ergibt sich aus den vorliegenden Erfahrungen die Lehre, daß man bei Verwendung kleiner Flüssigkeitsmengen besonders sparsam mit Platinschwarz umgehen muß. Nach unseren Erfahrungen genügt in derartigen Fällen eine ganz leichte Platinierung, ja schon die elektrolytische Aufräuhung der Unterlage, um eine prompte Potentialeinstellung zu gewährleisten. Das sind aber Versuchsbedingungen, unter denen an die Gefahr einer Fälschung der Ergebnisse durch den hier in Rede stehenden Effekt nicht zu denken ist.

Der von L. WOLF genauer untersuchte Effekt soll, was an sich durchaus möglich wäre, darauf beruhen, daß Wasserstoffionen der Elektrodendoppelschicht, von Metallionen des Elektrolyten verdrängt, in die umgebende Flüssigkeit übertreten.⁵⁾ Wenn man also

¹⁾ Auf sie weist das gelegentliche Abfallen von Platinschwarz hin.

²⁾ L. WOLF, l. c. S. 626.

³⁾ Hierauf hat F. TÖDT aufmerksam gemacht [Z. Elektrochem. **38** (1932), 12]. Es ist ihm wohl entgangen, daß wir diese Frage schon vor ihm angeschnitten haben [Z. anorg. u. allg. Chem. **200** (1931), 427], allerdings ohne Berücksichtigung ungewöhnlich starker Platinierung.

⁴⁾ Daß daneben durch die Mitwirkung des Kohlendioxyds der Luft ein von uns „Behandlungseffekt“ genannter (vermeidbarer) Fehler auftreten kann, ist durch unsere Messungen bewiesen worden.

⁵⁾ Hierbei bleibt etwas unklar. Woher stammen denn die Wasserstoffionen, die in den Elektrolyten übertreten? Doch wohl aus eben diesem Elektrolyten,

nach einem neuen Namen für den KOLTHOFF-KAMEDA-Effekt auf der Grundlage dieser Erkenntnis suchte, so könnte man wohl nur von einem „Fremdioneneffekt“ sprechen. Denn Ursache des Phänomens ist doch die aktive Rolle der Fremdionen, während die Wasserstoffionen eine nur passive Rolle spielen. Der Wasserstoff selbst aber ist an dem Vorgange ganz unbeteiligt. Der Name „Wasserstoffeffekt“ ist also u. E. ungerechtfertigt. Er stammt ja auch aus einer Zeit, als über das Wesen der Erscheinung noch recht große Unklarheit herrschte.

Von Wichtigkeit ist aber wohl vor allem die Frage, ob durch den Eintritt von Fremdionen in die Doppelschicht der Wasserstoffelektrode¹⁾ das Potential seine Eindeutigkeit als Maß für die Aktivität der Wasserstoffionen in der umgebenden Flüssigkeit verliert. Wir sind nicht dieser Ansicht. Denn nach dem Prinzip der Allseitigkeit der Gleichgewichte gehört das Verteilungsgleichgewicht in der Doppelschicht ebenso zu den Gleichgewichtsbedingungen, die den Zustand des Systems eindeutig bestimmen, wie das Ionenbildnergleichgewicht in der Elektrode selbst. Niemand aber hat bisher daraus, daß sich bei einer mit Wasserstoff beladenen Elektrode in Kaliumionen enthaltenden Lösungen notwendigerweise auch eine gewisse, wenn auch äußerst geringe Konzentration an Kaliummetall in der Elektrode einstellen muß, einen Einwand gegen die Eindeutigkeit der Potentialbildung an einer solchen Elektrode entnommen. Man hat eben keine Möglichkeit, in Gegenwart von Fremdionen die Beimischung des Fremdionenbildners zum Elektrodenmaterial auszuschließen, ebensowenig aber auch, eine von Fremdionen ganz freie Doppelschicht (wenigstens als Gleichgewichtssystem) herzustellen. Gleichwohl aber wird man, wie bisher, das Potential einer solchen Elektrode als Maß für die Aktivität der in Frage kommenden Ionenart (hier der Wasserstoffionen) ansehen dürfen, falls man sekundäre Effekte, wie in unserem Falle die Ansäuerung durch die Verdrängung von Wasserstoffionen, vermeidet.

der sie zum Aufbau der Doppelschicht geliefert hat! Danach ist der Säuerungseffekt eigentlich unverständlich. Wir glauben daher, daß es sich in Wirklichkeit um eine Adsorption von Hydroxylion im Sinne von KOLTHOFF und KAMEDA handelt.

¹⁾ Falls man einen solchen überhaupt annehmen will, vgl. die vorstehende Fußnote.

Marburg a. d. L., *Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 14. September 1932.

Über den elektrischen Widerstand des Titan- und Zirkonnitrides und einen neuen Widerstandseffekt

Von P. CLAUSING¹⁾

Mit 9 Figuren im Text

§ I. Einleitung

Es scheint, daß Dr. VAN ARKEL im hiesigen Laboratorium der erste gewesen ist, der das Titannitrid (TiN) und das Zirkonnitrid (ZrN) in reinem Zustande hergestellt hat. Das von ihm entwickelte Aufwachsverfahren²⁾ (Zersetzung eines Gasgemisches an einem glühenden Metallfaden und Niederschlag des festen Reaktionsproduktes auf denselben) ergab sogleich Nitride, die ein größeres elektrisches Leitvermögen hatten als die korrespondierenden, reinen Metalle. Die spezifischen Widerstände dieser Nitride hatten bei Zimmertemperatur Werte von der Größenordnung $0,5 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ und kleiner.³⁾

Schon in seiner ersten Arbeit hat VAN ARKEL auch darauf hingewiesen, daß man diese große Leitfähigkeit der Nitride wie folgt deuten kann. Sind die Nitride von Metallen der Ti-Gruppe abgeleitet von dem dreiwertigen Metall, so bleibt also nach der Bindung eins der Valenzelektronen übrig und dieses kann Träger der metallischen Eigenschaften sein.

Schon früher hatte SHUKOW⁴⁾ etwas ähnliches bei einem gepreßten Stäbchen aus nitriertem Ti-Pulver gefunden. Wegen der Unreinheit seines Materiales fand er aber für den spezifischen Widerstand den noch viel zu großen Wert $\rho = 0,032 \Omega \cdot \text{cm}$ bei Zimmertemperatur.

FRIEDERICH und SITTIG⁵⁾ fanden auch noch zu große ρ -Werte für ihre nach dem Sinterverfahren hergestellten TiN- und ZrN-

¹⁾ Eine ausführlichere Arbeit über denselben Gegenstand erscheint in den „Archives néerlandaises des sciences exactes et naturelles“.

²⁾ A. E. VAN ARKEL, Physica 4 (1924), 286; Chemisch Weekblad 24 (1927), 90; A. E. VAN ARKEL u. J. H. DE BOER, Z. anorg. u. allg. Chem. 148 (1925), 345.

³⁾ Wahrscheinlich hat sich irrtümlicherweise die Zahl $5 \cdot 10^{-6}$ statt $50 \cdot 10^{-6}$ in die VAN ARKEL'sche Arbeit aus 1924 hineingeschlichen.

⁴⁾ I. I. SHUKOW, Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 42 (1910), 40.

⁵⁾ E. FRIEDERICH u. L. SITTIG, Z. anorg. u. allg. Chem. 143 (1925), 293.

Stäbchen. Diese Stäbchen zeigten aber schon Supraleitfähigkeit¹⁾, benahmen sich also durchaus metallisch.

MOERS²⁾ stellte die Nitride nach dem VAN ARKEL'schen Aufwachsverfahren her und bekam in dieser Weise Resultate, die im großen und ganzen mit den im hiesigen Laboratorium erhaltenen übereinstimmen. In § 4 dieser Arbeit habe ich die MOERS'schen Messungsergebnisse mit den meinigen verglichen.

Nachdem im Jahre 1924 Messungen an solchen aufgewachsenen Nitridstäbchen von mir in Angriff genommen waren, habe ich später ZrN- und TiN-Fäden untersucht, die nach einer neuen Methode gemacht waren. Diese Methode ergab sich sogleich aus dem Vorhandensein von reinen Zr- und Ti-Fäden, deren Herstellung im hiesigen Laboratorium von Dr. J. H. DE BOER³⁾ entwickelt worden ist. Man braucht diese Fäden nur in Stickstoff zu glühen, um sie allmählich in die Nitride überzuführen (vgl. § 2).

Bei der Untersuchung von nach dieser Nitrierungsmethode hergestellten ZrN-Fäden fand ich denselben Hystereseeffekt im elektrischen Widerstande als schon im Jahre 1924 von Dr. H. G. BUNGENBERG DE JONG⁴⁾ im hiesigen Laboratorium bei nach dem Aufwachsverfahren angefertigten ZrN-Fäden gefunden worden war. Und es ist dieser sehr eigentümliche Effekt, den ich in der Überschrift dieser Arbeit als neu bezeichnet habe.

Während ich meine Messungen der spezifischen Widerstände bei genau bekannten Temperaturen in § 4 dieser Arbeit zusammengestellt habe, ist der Hystereseeffekt in § 5 beschrieben.

§ 2. Die Nitrierungsmethode für die Herstellung von TiN- und ZrN-Fäden

Glüht man einen Ti- oder Zr-Faden in Stickstoff, so geht er allmählich in Nitrid über. Dieser Übergang läßt sich leicht verfolgen entweder durch die Bestimmung der aufgenommenen Gasmenge M oder durch Messung des Widerstandes bei Zimmertemperatur (r_z). Fig. 1 gibt r_z für einen $127\ \mu$ starken und 10,0 cm langen Zr-Faden in Abhängigkeit von M in „cm³·mm-Hg-Säule bei Zimmertemperatur“. Man sieht, wie r_z erst zunimmt, durch ein Maximum geht und schließlich einen Wert erreicht, der viel kleiner

¹⁾ W. MEISSNER u. H. FRANZ, Z. Physik **65** (1930), 30.

²⁾ K. MOERS, Z. anorg. u. allg. Chem. **198** (1931), 243.

³⁾ J. H. DE BOER u. J. D. FAST, Z. anorg. u. allg. Chem. **153** (1926), 1; **187** (1930), 177.

⁴⁾ H. G. BUNGENBERG DE JONG hat diesen Effekt nur in einer internen Mitteilung unseres Laboratoriums beschrieben.

ist als der Anfangswert. Es muß betont werden, daß einer solchen Kurve wie die der Fig. 1 eine gewisse Unbestimmtheit anhaftet, die sich nur beseitigen läßt, wenn man die Temperatur des Fadens und Temperatur und Druck des Gases konstant halten kann. Und auch dann entspräche einem Punkt der Kurve kein Zustand eines einheitlichen Materiales, weil die Nitrierung nur an der Oberfläche erfolgt und eine relativ langsame Diffusion oder ein Stickstoffaustausch zwischen Metallatomen erst die Nitridbildung im Innern des Fadens ermöglicht. Das Innere wird daher noch viel freies Metall enthalten, wenn die Oberfläche schon fast vollständig nitriert ist.

Die Nitridbildung im Innern des Fadens erfolgt immer langsamer, je nachdem sie weiter fortschreitet und geht bei Zr schon äußerst langsam vor, wenn r_z auf etwa die Hälfte des ursprünglichen, für reines Zr geltenden r_z -Wertes zurückgefallen ist. Ich habe daher anfänglich geglaubt, daß die Nitrierung des Zr in diesem Zustande praktisch vollständig war. Erst später, wenn die Nitrierungsversuche mit Zr schon fast abgeschlossen waren, wurde es mir durch die Veröffentlichung der MOERS'schen Arbeit deutlich, daß der Widerstand nicht auf die Hälfte, sondern auf etwa ein Viertel zurückfallen sollte. Dieser Umstand sei bei den in dieser Arbeit gegebenen Resultaten zu beachten.

Neben Nitridbildung und Diffusion ist weiter die Zersetzung des Nitrides zu erwähnen. Fig. 2 zeigt, wie sich diese bei ZrN z. B. bei hohen Temperaturen äußern kann in einer parallelen Verschiebung der Kurve, die den Widerstand r als Funktion des Glühstromes gibt. Die anfängliche Kurve des nitrierten Zr-Fadens (Kurve I, Messungen 113—122) ist durch ein Glühen im Vakuum während 3 Stunden mit etwa 2,1 Ampère nach höheren r -Werten verschoben (Kurve II, Messungen 151—159), wiewohl der Verlauf von r etwa derselbe geblieben ist. Durch erneutes Glühen in Stickstoff (etwa 7 Stunden bei 1,75 Ampère in 1,07 mm N₂) sank der Widerstand aber wieder auf den anfänglichen Wert zurück (Kurve III, Messungen 161—165).

Meine in dieser Arbeit beschriebenen Nitrierungsversuche sind abgeschlossen mit einer genauen Bestimmung der von einem Zr-Faden aufgenommenen Stickstoffmenge.

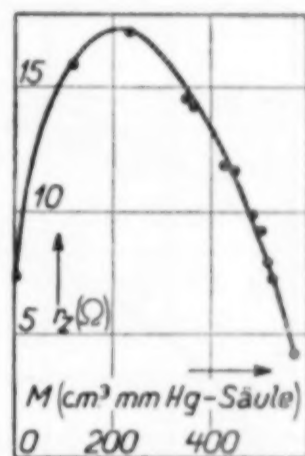


Fig. 1
Nitrierungskurve
für den Zr-Faden der
Lampe Cl 1836.
Fadenwiderstand bei
Zimmertemperatur
als Funktion der
aufgenommenen
Stickstoffmenge

Ein abgebeizter Zr-Faden wurde in einer möglichst kleinen Lampe eingeschmolzen. Zwischen den Polen war seine Länge 19,41 cm und sein Gewicht 66,89 mg. Nach den Messungen an ZrN_a (vgl. § 4), einem ZrN-Faden, der aus demselben abgebeizten Drahtstück herstammte, sollte der Fadenwiderstand beim Nitrieren dem Wert von etwa $0,420 \Omega$ bei Zimmertemperatur zustreben. Für das Nitrieren wurde, gerade wie in allen anderen Versuchen, sehr reiner Stickstoff verwendet, den Dr. J. H. DE BOER in dankenswerter Weise

aus Phenyl diazoniumborfluorid unter Ausfrieren der sonstigen Zersetzungsprodukte hatte herstellen lassen.

Die Lampe war über einem kleinen Gefäße, das nur während des Nitrierens (nicht während der Messungen) mit flüssigem Sauerstoff gekühlt wurde, an ein Quecksilbermanometer verbunden. Die Schenkel dieses Manometers hatten einen inneren Durchmesser von etwa 27 mm, so daß zuverlässige Druckmessungen mittels des Kathetometers möglich waren. Das ganze Volumen war sorgfältig kalibriert in Abhängigkeit der Höhe des Quecksilbers im Manometer.

Nach Ausglühen im Vakuum wurde der Faden in einer durch

$$\frac{pv}{T} = \frac{42,20 \cdot 270,3}{291,7} = 39,10 \frac{\text{mm Hg-Säule} \cdot \text{cm}^3}{\text{Grad}} \quad (1)$$

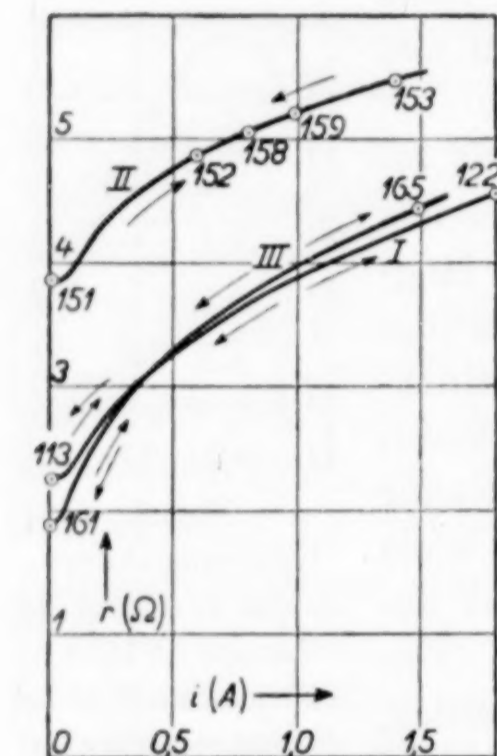


Fig. 2. Lampe Cl 6604. Widerstand des nitrierten Fadens (Kurve I), des teilweise denitrierten Fadens (Kurve II) und des aufs neue nitrierten Fadens (Kurve III) als Funktion des Glühstromes

bestimmten Stickstoffmenge nitriert. Nach 189 Stunden Nitrieren war $r_z = 0,647 \Omega$ und war die Menge des gasförmigen Stickstoffes auf einen durch

$$\frac{pv}{T} = \frac{18,19 \cdot 269,2}{290,8} = 16,84 \quad (2)$$

bestimmten Wert gesunken. Nach noch weiterem Nitrieren während 163 Stunden war $r_z = 0,551 \Omega$ und

$$\frac{pv}{T} = \frac{18,38 \cdot 268,0}{293,7} = 16,77, \quad (3)$$

worauf Fadenbruch ein weiteres Nitrieren unmöglich machte.

Wenn man bedenkt, daß dem Werte $p v/T = 1$ eine Anzahl von $0,9718 \cdot 10^{19}$ Molekülen entspricht, so lassen sich diese Versuchsergebnisse wie in der Tabelle 1 zusammenfassen.

Tabelle 1

Zeit des Nitrierens in Stunden	Widerstand bei Zimmertemperatur in Ω	Anzahl der aufgenommenen N_2 -Moleküle	Nitrierungs- verhältnis
189	0,647	$2,163 \cdot 10^{20}$	0,971
352	0,551	$2,170 \cdot 10^{20}$	0,974
∞	0,420	$2,227 \cdot 10^{20}$	1

Die in dieser Tabelle gegebene Anzahl der aufgenommenen N_2 -Moleküle für eine unendliche Nitrierungszeit ist unter Voraussetzung der Formel ZrN aus dem bekannten Fadengewicht berechnet.

Die Wägung des gebrochenen Fadens lieferte eine schöne Kontrolle. Das Gewicht war nach den 352stündigen Nitrieren 76,88 mg. Der Zuwachs des Gewichtes war also $76,88 - 66,89 = 9,99$ mg, während man nach dem Atomgewichten von Stickstoff und Zirkon einen Zuwachs von $(14,01/91,22 \cdot 66,89 = 10,27$ mg für ein vollständiges Nitrieren hätte erwarten sollen. Das Nitrierungsverhältnis war also nach 352 Stunden Nitrieren $9,99/10,27 = 0,972$ und diese Zahl ist in vorzüglicher Übereinstimmung mit der Zahl 0,974 aus der Tabelle.

Nach Abbrechen der Fadenenden zeigte eine neue Wägung ein Nitrierungsverhältnis $= 0,975$ für die Drahtmitte. Man sieht hieraus, daß die Versuche praktisch nicht beeinflußt wurden durch die beim Nitrieren abgekühlten Fadenenden, die übrigens bis fast an die Pole glühend standen.

Es scheint mir nach der Tabelle 1, daß auch weitere Nitrierung des hier betrachteten Fadens kein größeres Nitrierungsverhältnis als etwa 0,98 ergeben hätte und daß die Abweichung dieser Zahl von eins den vom Ziehverfahren herrührenden, nach meiner Erfahrung auch durch starkes Abbeizen nicht ganz zu beseitigenden Verunreinigungen zugeschrieben werden muß. Ich möchte diese Versuche daher als einen Beweis der Richtigkeit der Formel ZrN betrachten für das Produkt, das sich bei fortgesetztem Nitrieren von Zirkon ergibt.

Ich möchte weiter darauf hinweisen, daß ein unvollständiges Nitrieren von Zr sich manchmal an einer goldgelben Farbe erkennen läßt. Der spezifische Widerstand muß mindestens bis etwa $0,2 \cdot 10^{-4}$

gesunken sein, ehe man mit Sicherheit die blaßgelbe Silberfarbe des reinen ZrN erwarten kann.

§ 3. Bezeichnungen

Es sei $\varrho = \varrho(T)$ der spezifische Widerstand bei der absoluten Temperatur T . Die Größe

$$\alpha = \alpha(T_1; T_2) \equiv \alpha(T_2; T_1) = \frac{\varrho(T_2) - \varrho(T_1)}{t_2 \cdot \varrho(T_1) - t_1 \cdot \varrho(T_2)} \quad (4)$$

(mit $t_1 = T_1 - 273,1$ und $t_2 = T_2 - 273,1$) läßt sich dann bezeichnen als der „Temperaturkoeffizient des spezifischen Widerstandes zwischen T_1 und T_2 “, während die Größe

$$\varrho'_0 = \varrho'_0(T_1; T_2) \equiv \varrho'_0(T_2; T_1) = \frac{t_2 \cdot \varrho(T_1) - t_1 \cdot \varrho(T_2)}{T_2 - T_1} \quad (5)$$

einen approximativen Wert von $\varrho_0 = \varrho(273,1)$ darstellt, wie er aus den Messungen bei T_1 und T_2 durch lineare Inter- oder Extrapolation hervorgeht.

Das Gesetz von MATTHIESSEN und VOGT, das sich bekanntlicherweise bezieht auf Proben eines und desselben Metalls, aber von verschiedenem Reinheitsgrade, lautet in meiner Bezeichnungsweise also

$$\alpha \cdot \varrho'_0 = \text{Konst.} \quad (6)$$

oder nach (4) und (5)

$$\frac{\varrho(T_2) - \varrho(T_1)}{T_2 - T_1} = \frac{\Delta \varrho}{\Delta T} = \text{Konst.}, \quad (7)$$

d. h. die die Proben charakterisierenden Kurven im $\varrho - T$ -Diagramm laufen parallel.

§ 4. Widerstandsmessungen bei genau bekannten Temperaturen

Es sind Messungen gemacht an nach dem Aufwachsverfahren und an nach dem Nitrierungsverfahren hergestellten Nitridproben.

Bei den auf Wolfram aufgewachsenen Proben zeigte es sich vorteilhaft, die Potentialfäden von vornherein in dem Nitride einzuwachsen zu lassen, indem 20μ starke Wolframfäden vor dem Aufwachsen an den Wolframkernfäden von etwa 100μ Durchmesser angeknüpft waren. Wegen Zeitmangel sind aber nur TiN-Proben in dieser Weise mit Potentialfäden versehen. Es versteht sich, daß der Einfluß des Kernfadens bei der Berechnung der spezifischen Widerstände berücksichtigt wurde.

Fast alle für das Nitrieren verwendeten Ti- und Zr-Fäden waren montiert, wie es in der Fig. 3 angedeutet ist. Die beiden äußeren, in das Quetschfüßchen eingeschmolzenen Fäden (2 und 3) dienten

zur Spannungsmessung, während die beiden inneren (1 und 4) für die Stromzufuhr gebraucht wurden. Diese Folge der Meßfäden hatte den Zweck, sichere Kontakte für die Potentialbestimmung zu gewährleisten. Die kurzen Stücke des Zr-Fadens zwischen 2 und 1 und zwischen 4 und 3 wurden nämlich nicht nitriert und machten selbstverständlich einen sehr innigen Kontakt mit dem nitrierten Zwischenstück 1 bis 4. Diese einfache Montierung des nach dem Nitrieren sehr spröden Fadens hat sich immer gut bewährt.

Die Widerstandsmessungen geschahen durch

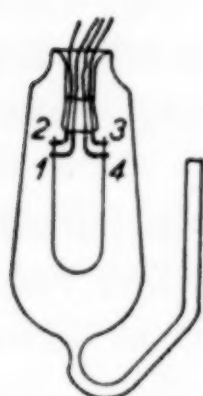


Fig. 3
Lampentypus
für das Nitrie-
ren von Ti- und
Zr-Fäden

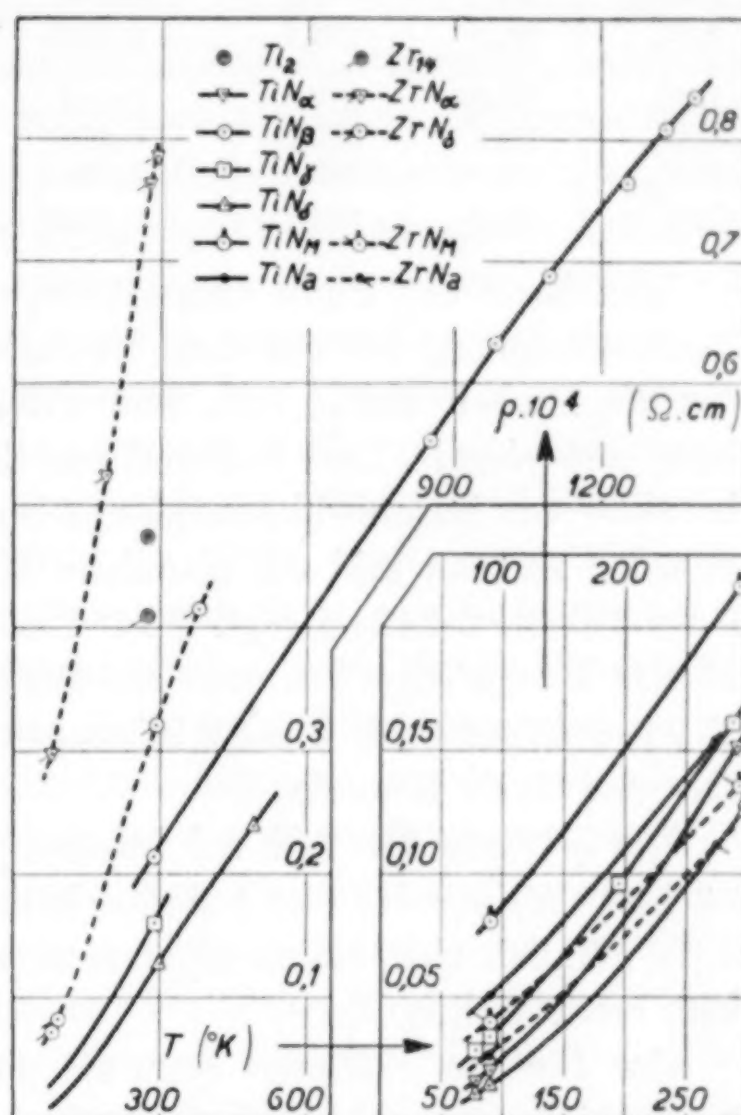


Fig. 4. Die spezifischen Widerstände
verschiedener TiN- und ZrN-Proben als
Funktion der Temperatur

Vergleich mit geeichten Normalwiderständen mittels des Kompensationsapparates nach DIESSELHORST.

Die wichtigsten Resultate sind in der Fig. 4 und der Tabelle 2 eingetragen. Die Indizes $\alpha \dots \delta$ und M beziehen sich auf nach dem Aufwachsverfahren, der Index a auf nach dem Nitrierungsverfahren hergestellten Proben. Der Index M kennzeichnet die MOERS'schen Resultate, die ich hier zum Vergleich mit den meinigen wiedergegeben habe. Weiter sind zum Vergleich auch die ρ_0 -Werte für reines Ti^1) und Zr^2) in der Figur dargestellt.

¹) J. H. DE BOER u. P. CLAUSING, Physica 10 (1927), 267.

²) P. CLAUSING u. G. MOUBIS, Physica 7 (1927), 245.

Tabelle 2

Probe	T_1	T_2	$10^4 \cdot \varrho_0' (T_1; T_2)$	$10^3 \cdot \alpha (T_1; T_2)$	$10^7 \cdot \alpha \varrho_0'$
TiN _{α}	90,33	290,9	0,1403	4,68	0,657
TiN _{γ}	89,9	287,8	0,1520	4,24	0,645
TiN _{δ}	90	298	0,1152	4,80	0,553
TiN _{M}	90	293,1	0,204	3,28	0,668
TiN _{a}	90,0	273,1	0,1545	3,65	0,564
ZrN _{α}	78,6	273,8	0,762	3,14	2,39
ZrN _{δ}	90,1	292,0	0,299	3,96	1,184
ZrN _{M}	90	293,1	0,126	3,75	0,474
ZrN _{a}	87,8	273,1	0,1107	4,09	0,453

Man kann der Figur entnehmen, daß die Messung an TiN _{β} in Übereinstimmung ist mit dem MOERS'schen Resultate (TiN _{M}), daß aber die Proben TiN _{α} , TiN _{γ} und TiN _{δ} einen viel kleineren Widerstand aufweisen. Die Unterschiede im Widerstande tragen den Charakter von Zusatzwiderständen, wie es sich durch die fast parallele Lage der Kurven und die ziemliche Konstanz des Produktes $\alpha \cdot \varrho_0'$ in der Tabelle 2 äußert (vgl. § 3). Die Vermutung liegt daher nahe, daß das MOERS'sche TiN und die Proben TiN _{α} bis TiN _{γ} der Probe TiN _{δ} gegenüber noch Verunreinigungen enthalten (vgl. auch das zu ZrN _{α} und ZrN _{δ} Bemerkte).

Die ϱ -Werte für TiN bei höheren Temperaturen (zwischen 900 und 1400° K) aus der Fig. 4 stellen Mittelwerte dar. Der Faden TiN _{β} zeigte nämlich eine kleine Hysterese (vgl. § 5), die in dieser Figur nicht berücksichtigt ist.¹⁾

Der für das Nitrieren benutzte Ti-Faden war nicht ganz rein und enthielt, ungeachtet eines starken Abbeizens, noch relativ viel Verunreinigung. Das nach 837 Stunden (!) Nitrieren erhaltene und unter TiN _{a} wiedergegebene Resultat läßt sich gut mit den Messungen an TiN _{δ} vergleichen. Das Produkt $\alpha \varrho_0'$ stimmt für beide Fäden gut überein; der Widerstand von TiN _{a} ist aber noch etwa 30% zu groß. Wiewohl der Faden TiN _{a} noch nicht vollständig nitriert war, sank der Widerstand nach 766 Stunden Nitrieren so langsam (etwa um 1% in 71 Stunden), daß ich mit Sicherheit erwarten konnte, auch mit fortgesetztem Nitrieren ϱ -Werte als für TiN _{δ} bei TiN _{a} nicht zu erreichen.

Die ZrN-Proben ZrN _{α} und ZrN _{δ} hatten einen abnormal großen Widerstand, der sich aus dem mehr oder weniger verloren gegangenen

¹⁾ Für die pyrometrische Temperaturbestimmung der TiN-Fäden wurde ein Lichtemissionsvermögen von $\varepsilon=0,51$ für die effektive Wellenlänge $\lambda=0,654 \mu$ bei etwa $T = 1565$ ermittelt.

Zusammenhang des Nitridmantels erklären läßt. Diese Proben zeigten eine kleine Biegsamkeit wie eine Art Wirbelsäule und es machte den Eindruck, als ob die verschiedenen Nitridteilchen hauptsächlich von der Wolframseele zusammengehalten würden. Die Ursache dieser Abweichung war eine mechanische Beanspruchung bei dem Öffnen der Lampen, worin die Proben hergestellt waren. Merkwürdig und eine Stütze für diese Auffassung ist noch, daß diese schlecht zusammenhängenden Nitridschichten einen fast normalen Temperaturkoeffizienten aufzeigten, wie man der Tabelle 2 entnehmen kann. Dem α -Werte nach sollte man das ZrN_δ sogar als eine reinere ZrN -Probe als das MOERS'sche ZrN_M betrachten. Und wahrscheinlich wäre dieses auch richtig; ZrN_δ hat nur den inneren Zusammenhang verloren. Daß unter diesen Umständen das Produkt $\alpha \cdot \varrho'_0$ sehr viel größere Werte annehmen kann, braucht keine weitere Erläuterung.

Es scheint mir nicht ausgeschlossen, daß die Differenz der Größen $10^7 \cdot \alpha \varrho'_0 = \text{etwa } 0,657$ für TiN_α , TiN_γ und TiN_M und $10^7 \cdot \alpha \varrho'_0 = \text{etwa } 0,558$ für TiN_δ und TiN_α , ungeachtet der von vornherein eingewachsenen Potentialfäden, auch durch Unterschiede im inneren Zusammenhang der Nitridmängel hervorgerufen ist.

Das unter ZrN_α wiedergegebene Resultat wurde wie folgt gewonnen. Ein 300μ starker Zr-Faden wurde in Fluorwasserstoffsäure so gut wie möglich von der vom Ziehverfahren herrührenden Oxydkruste befreit. Durch Wägung wurde der Durchmesser zu $258,5 \mu$ bestimmt.¹⁾ Die Länge zwischen den Polen 1 und 4 (vgl. Fig. 3) betrug 14,41 cm. Für den spezifischen Widerstand bei 0°C wurde $\varrho_0 = 0,4239 \cdot 10^{-4}$ gefunden. Durch Glühen im Vakuum während etwa 3 Stunden stieg der spezifische Widerstand bis $\varrho_0 = 0,4379 \cdot 10^{-4}$, während eine ϱ -Bestimmung bei $T = 90,0$ $0,1319 \cdot 10^{-4}$ und also $\alpha(90,0; 273,1) = 0,00382$ ergab. Diese Zahlen belehren uns darüber, daß der verwendete Zr-Faden in seiner endgültigen Beschaffenheit nicht ganz rein gewesen ist, weil an der Probe Zr_{14} früher $\varrho_0 = 0,410 \cdot 10^{-4}$ und $\alpha(77,70; 273,1) = 0,00421$ gemessen worden ist.²⁾ Das Nitrieren des Fadens wurde nun während 765 Stunden bei etwa $T = 2000^\circ \text{K}$ in etwa 43 mm N_2 fortgesetzt. Nach 148 Stunden war der Widerstand auf die Hälfte des Anfangswertes gesunken. Das weitere Sinken des Widerstandes erfolgte immer langsamer und langsamer und das Nitrieren wurde beendet, nachdem die letzten 117 Stunden

¹⁾ Unter Annahme des Wertes 6,52 für das spezifische Gewicht des Zirkons nach J. H. DE BOER und J. D. FAST, Z. anorg. u. allg. Chem. 187 (1930), 177.

²⁾ P. CLAUSING u. G. MOUBIS, l. c.

Glühen nur noch eine Erniedrigung von etwa 0,8% ergeben hatten. Die ρ -Werte des in dieser Weise erhaltenen ZrN-Fadens wurden berechnet unter Zugrundelegung der durch das Nitrieren hervorgerufenen Längenänderung des Fadens und des spezifischen Gewichtes 7,18 für ZrN.¹⁾ Diese Längenänderung wurde bestimmt durch Abbildung des Fadens auf einem Schirm und Ausmessen der Bilder vor und nach dem Nitrieren. Die Fig. 4 und die Tabelle 2 belehren uns darüber, daß das ZrN_a das zur Zeit am besten leitende ZrN darstellt.

Wenn wir von den Proben ZrN_x und ZrN_δ absehen, so bleiben die weiteren Unterschiede zwischen den verschiedenen Proben TiN und ZrN noch zu erklären (vgl. Fig. 4 und Tabelle 2).

Bei den nach dem Aufwachsverfahren hergestellten Fäden könnte man an eine Verunreinigung durch den Wolframkernfaden denken. Die Mikrophotographien von Schliffen solcher Fäden zeigten aber immer (gerade wie bei MOERS) einen unangegriffenen Kern.

Bei dem Vergleich von ZrN_M und ZrN_a muß man dem von MOERS erwähnten Hafniumgehalt (von etwa 1%) seiner Zr-Präparate eingedenk sein.²⁾ Übrigens habe ich schon darauf hingewiesen, daß das für ZrN_a verwendete Zr auch nicht ganz rein gewesen ist.

Weiter kommt mir eine Verunreinigung durch das freie Metall selbst als sehr wahrscheinlich vor. Bei den mittels Nitrieren hergestellten Fäden braucht diese Möglichkeit keine weitere Erläuterung; bei den anderen Fäden kann sie sich durch die erwähnte Zersetzung erklären. Meine nach dem Aufwachsverfahren hergestellten Fäden waren nämlich nach der Anfertigung noch im Vakuum geätzt. Eine weitere Stütze für diese Auffassung erblicke ich in dem Hystereseeffekt, der im folgenden Paragraphen beschrieben ist.

§ 5. Der Hystereseeffekt im elektrischen Widerstand

Dr. H. G. BUNGENBERG DE JONG entdeckte diesen Effekt an etwa 50—60 μ starken ZrN-Fäden, die auf einer 30 μ starken Wolframseele aufgewachsen waren. Seine Messungen lassen sich beschreiben als „*i-v*-Messungen“ und „*A-B-C*-Versuche“.

Bei einer „*i-v*-Messung“ wurde die Stromspannungskurve bei wachsender und fallender Temperatur vollständig aufgenommen.

¹⁾ Wie sich aus der Arbeit von A. E. VAN ARKEL, *Physica* 4 (1924) 286 berechnen läßt.

²⁾ Dr. J. H. DE BOER versicherte, daß der von mir verwendete Zr-Faden weniger als 1/2% Hf enthielt.

Diese Kurve zeigte eine Hystereseschleife mit einer solchen Umlaufrichtung, daß wachsendem Strom (Temperatur) immer die größere Spannung entsprach.

Bei einem „A-B-C-Versuch“ charakterisierten A , B und C respektiv die Zustände bei Zimmertemperatur, bei einer Glüh Temperatur mitten im Hysteresegebiete und bei einer noch höheren Temperatur. Folgte der Zustand B einem Zustand C , so war der Fadenwiderstand im Zustand B (Zustand ${}_cB$) bis etwa 10% kleiner als im Falle, daß ein Zustand A an B vorangegangen war (Zustand ${}_AB$). Ein „A-B-C-Versuch“ war eben nichts als eine ganz kurz gefaßte „i-v-Messung“.

Aus dem Gesagten geht sogleich hervor, daß es sich nicht um eine Hysterese eines einheitlichen Materiales gegen die Temperatur als solche (d. h. also um eine Verzögerung im Aufwärmen und Abkühlen) handeln kann, sondern daß man vielmehr an eine Umwandlung von zwei Modifikationen ineinander denken soll.

Das sehr merkwürdige dieses Effektes ist, daß die Zeit fast keine Rolle spielt. Die Zustände ${}_AB$ und ${}_cB$ sind praktisch ganz bestimmt, ob nun 1 Tag C und 1 Sekunde A oder 1 Sekunde C und 1 Tag A bzw. 1 Tag A und 1 Sekunde C oder 1 Sekunde A und 1 Tag C an B vorangegangen ist. Eine Erklärung des Effektes hat sich damals nicht ergeben.

Auch in meinen späteren Versuchen wurde der Hystereseeffekt gefunden, und sowohl bei TiN als bei ZrN . Der Faden TiN_β zeigte in der Nähe von 1100°K einen Effekt von etwa 1% im Widerstand; bei TiN_δ ergab sich nur 0,5% Hysterese.

Viel ausgeprägter war der Effekt bei einigen ZrN -Fäden, die nach dem Nitrierungsverfahren hergestellt wurden. In der Fig. 5 ist die Geschichte eines 10 cm langen und 102μ starken Zr -Fadens (Spule 7209) wiedergegeben. Die vom Ziehverfahren herrührende Oxydkruste des Fadens war vorher nicht entfernt. Kurve I zeigt das Verhalten nach 40 Minuten Glühen im Vakuum bei einer Stromstärke von 0,65 Ampere. Der Faden wurde dann in Stickstoff geglüht und nach Aufnahme von $M = 184 \text{ cm}^3 \cdot \text{mm Hg}$ -Säule wurde Kurve II aufgenommen. Der Widerstand hatte bei Zimmertemperatur etwa seinen maximalen Wert erreicht und hatte (nach Kurve II) einen negativen Temperaturkoeffizienten.

Weitere Nitrierung ergab bei $M = 412$ die Kurve III, die offenbar noch keine Hysterese besitzt. Bei $M = 486$ lag schon Hysterese vor (Kurve IV) und bei $M = 543$ (Kurve V) hatte die Breite der

Schleife den großen Wert von mehr als 20% im Widerstand erreicht.¹⁾ In der Kurve V ist auch angedeutet, wie man jeden beliebigen Punkt im Innern der Schleife durch geeignete Stromänderungen realisieren kann. Nachdem die Nitrierung noch etwas weitergetrieben war, wurde Kurve VI aufgenommen. Die Messungen der Kurven I—IV wurden im Vakuum, der Kurven V und VI in

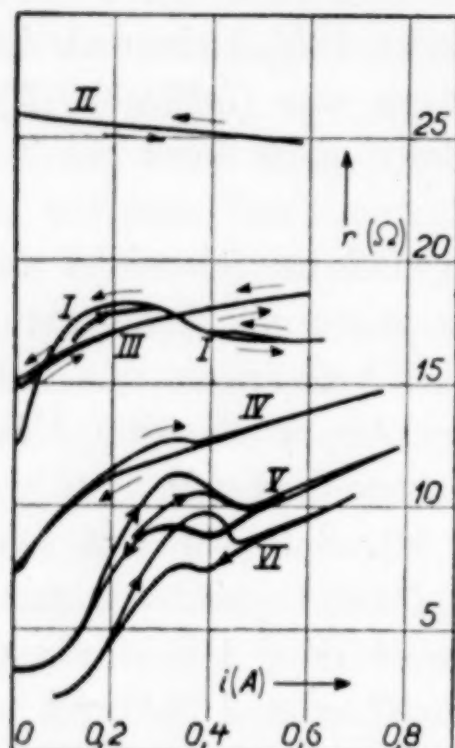


Fig. 5. Lampe Cl 6602.
Allmähliches Auftreten der Hysterese beim Nitrieren eines Zr-Fadens der Spule 7209, der nicht von seiner Oxydkruste befreit ist

etwa 0,2 mm Stickstoff vorgenommen. Die aufgenommene Stickstoffmenge $M = 543$ (Kurve V) stimmte so gut mit dem für eine vollständige Nitrierung berechneten Wert $M = 532$ überein, daß ich die Abweichung den ungenauen Druckbestimmungen mit dem Mc LEOD-Manometer meinte zuschreiben zu können.

Weil ich früher (vgl. § 2 und die Fig. 2) schon gefunden hatte, daß bei einem 179μ starken Zr-Faden keine Hysterese eintrat, glaubte ich an einen Einfluß der Oxydkruste, die bei dem dünneren Faden relativ dicker sein sollte als bei dem dickeren. Die Entfernung der Kruste vom dünnen Faden (Spule 7209) erbrachte sogleich das Verschwinden der Hysterese.

Weil ich keine Sicherheit hatte, daß die beiden bis jetzt benutzten Fäden (179μ und 102μ) von demselben Zr-Stab herrührten, wurden die Versuche wiederholt mit 300μ und 97μ starken Zr-Fäden, die wohl aus demselben Zr-Stab gezogen waren. Der dickere Faden wurde nur im abgebeizten, der dünnere sowohl im abgebeizten als nichtabgebeizten Zustand untersucht. Es wurde aber überhaupt keine Spur von Hysterese gefunden.

Die Versuche mit dem Hysterese zeigenden Faden (Spule 7209)

¹⁾ In den Widerstandsstromdiagrammen kann man den Wert des Stromes als ein Temperaturmaß betrachten. Es ist selbstverständlich, daß man die Hysterese quantitativ am besten charakterisieren kann durch einen Vergleich der Widerstandswerte in Punkten gleicher Temperatur auf den beiden Ästen der Hystereseschleife. Für die vorliegenden, in bezug auf die Temperatur qualitativen Betrachtungen genügt aber ein Vergleich in Punkten gleichen Stromes, weil die isothermen Linien $i^2 r = \text{Konstante}$ einen steilen Verlauf haben.

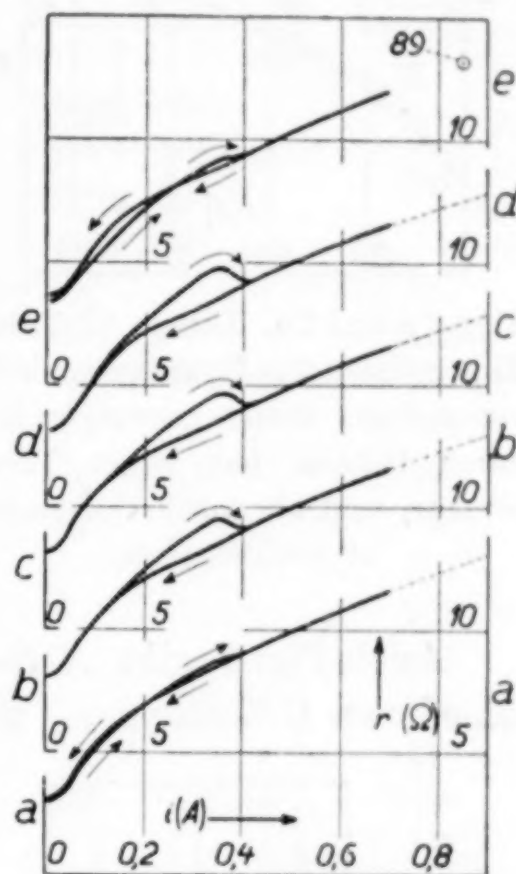
wurden noch weiter fortgesetzt und ergaben einige Eigentümlichkeiten, die sich an Hand der Figg. 6—9 leicht erläutern lassen.

Um ganz sichere Kontakte zu gewähren, wurden die Zr-Fäden an den Enden abgebeizt ehe sie in die Lampen Cl 7086 bis Cl 7091 montiert wurden. Die Länge zwischen den Polen 1 und 4 (vgl. Fig. 3) war etwa 10 cm.

Nur die Messungen an Cl 7088 sind in den Figuren wiedergegeben.

Nach dem Nitrieren wurden die Kurven der Figg. 6a bis 6d nacheinander im Vakuum aufgenommen. Dann wurde der Faden während 10 Minuten geglüht in dem durch den Punkt 89 (Fig. 6e) gekennzeichneten Zustand und aufs neue wurde eine *i-v*-Messung im Vakuum ausgeführt (Fig. 6e). Das den Figg. 6b bis 6d gegenüber abweichende Benehmen der Figg. 6a und 6e läßt sich dadurch erklären, daß direkt an diesen zwei *i-v*-Messungen ein Glühen auf höherer Temperatur vorangegangen war als an den drei anderen *i-v*-Messungen. Durch das Glühen bei dieser höheren Temperatur wird die Breite der Hystereseschleife kleiner und der wachsendem Strom entsprechende Kurvenast liegt daher in den Figg. 6a und 6e bei niedrigeren Widerstandswerten als in den Figg. 6b bis 6d. Das etwa 10 Minuten dauernde Glühen bei einer Stromstärke von etwa 0,45—0,7 Ampere während jeder *i-v*-Messung genügt aber, um die Schleife wieder breiter zu machen und daher haben alle fünf sinkendem Strom entsprechenden Kurvenäste der Fig. 6 praktisch dieselbe Gestalt. Das eigenartige Schneiden der beiden Kurvenäste in den Figg. 6a und 6e wird hierdurch hervorgerufen.

Daß diese Erklärung richtig ist, ergibt sich weiter aus der Fig. 7a. Nach dem Glühen im Punkt 128 wurde sogleich Punkt 129 gemessen. Dann wurde die Kurve I mit sinkendem Strom aufgenommen. Es folgte dann sogleich die *i-v*-Messung, die durch die Kurven II (mit wachsendem Strom) und III (mit sinkendem Strom) dargestellt ist. Man erkennt, daß die Kurven I, II und der obere



Figg. 6a bis 6e. Lampe Cl 7088. Der Effekt eines Glühens bei hoher Temperatur auf die Breite der Hystereseschleife

Teil von III eine normale Schleife formen, die nur eine geringere Breite hat. Der in der Fig. 7b wiedergegebene A - B - C -Versuch, der

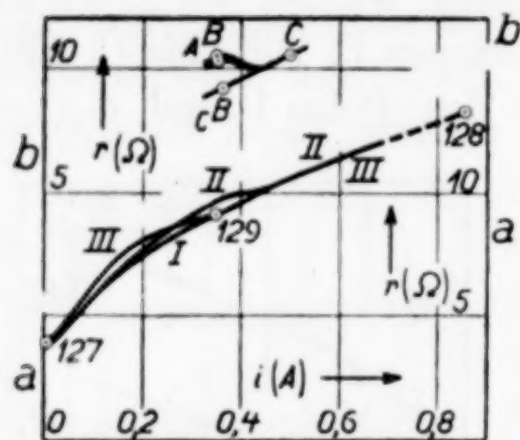
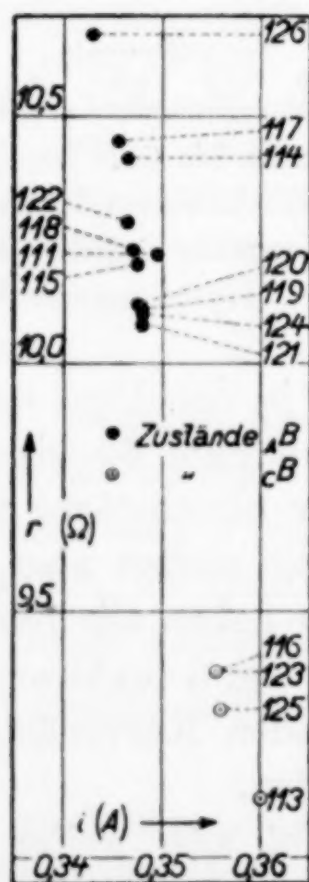


Fig. 7a und 7b. Lampe Cl 7088. Eine vollständige Hystereseschleife von geringer Breite, hervorgerufen durch Glühen bei hoher Temperatur, und ein nächstfolgender A - B - C -Versuch

anschließend ausgeführt wurde, zeigte, daß die Schleife mit großer Breite sofort reproduzierbar war.

Fig. 8 gibt einige A - B - C -Versuche wieder, die besonders daher merkwürdig sind, weil man ihnen entnehmen kann, daß z. B. ein Glühen mit 0,45 Ampere während $1/60$ Minute den Widerstand bei 0,35 Ampere um etwa 10% ändern kann, was im Zustande B selbst bei weitem nicht erreichbar ist in 292 Minuten. Dem Zustande A entsprach eine schwarze Temperatur von etwa $1350^\circ K$ (für eine effektive Wellenlänge $\lambda = 0,654 \mu$ des Rotfilters des Pyrometers).

Auch Fig. 9 gibt A - B - C -Versuche wieder, aber jetzt mit verschiedenen C -Zuständen. Man sieht in dieser Figur leicht den schon



Zustand A : $i = 0$

„ B : $i = \text{etwa } 0,35$

„ C : $i = \text{etwa } 0,45$

„ B nach $A = AB$

„ B nach $C = cB$

B nach $3/2$ Minuten C : Punkt 113

B „ $1/6$ „ A : „ 114

B „ 67 „ B : „ 115

B „ $1/60$ „ C : „ 116

B „ $1/12$ „ A : „ 117

B „ 292 „ B : „ 121

B „ $1/6$ „ A : „ 122

B „ $1/6$ „ C : „ 123

B „ $1/60$ „ A : „ 124

B „ 2 „ C : „ 125

B „ 2 „ A : „ 126

Fig. 8. Lampe Cl 7088. A - B - C -Versuche

erwähnten Einfluß der Temperatur im Zustande C auf die Breite der Hystereseschleife; man vgl. z. B. nur die gegenseitige Lage der Punkte 164 und 165 mit derjenigen der Punkte 168 und 169 (oder

auch 178 und 179 mit 180 und 181), wobei besonders zu beachten ist, daß die Punkte 164 und 168 (oder auch 178 und 180) praktisch zusammenfallen. D. h., in dem durch die Punkte 164 und 168 gekennzeichneten *B*-Zustand hat der Widerstand bei der bezüglichen

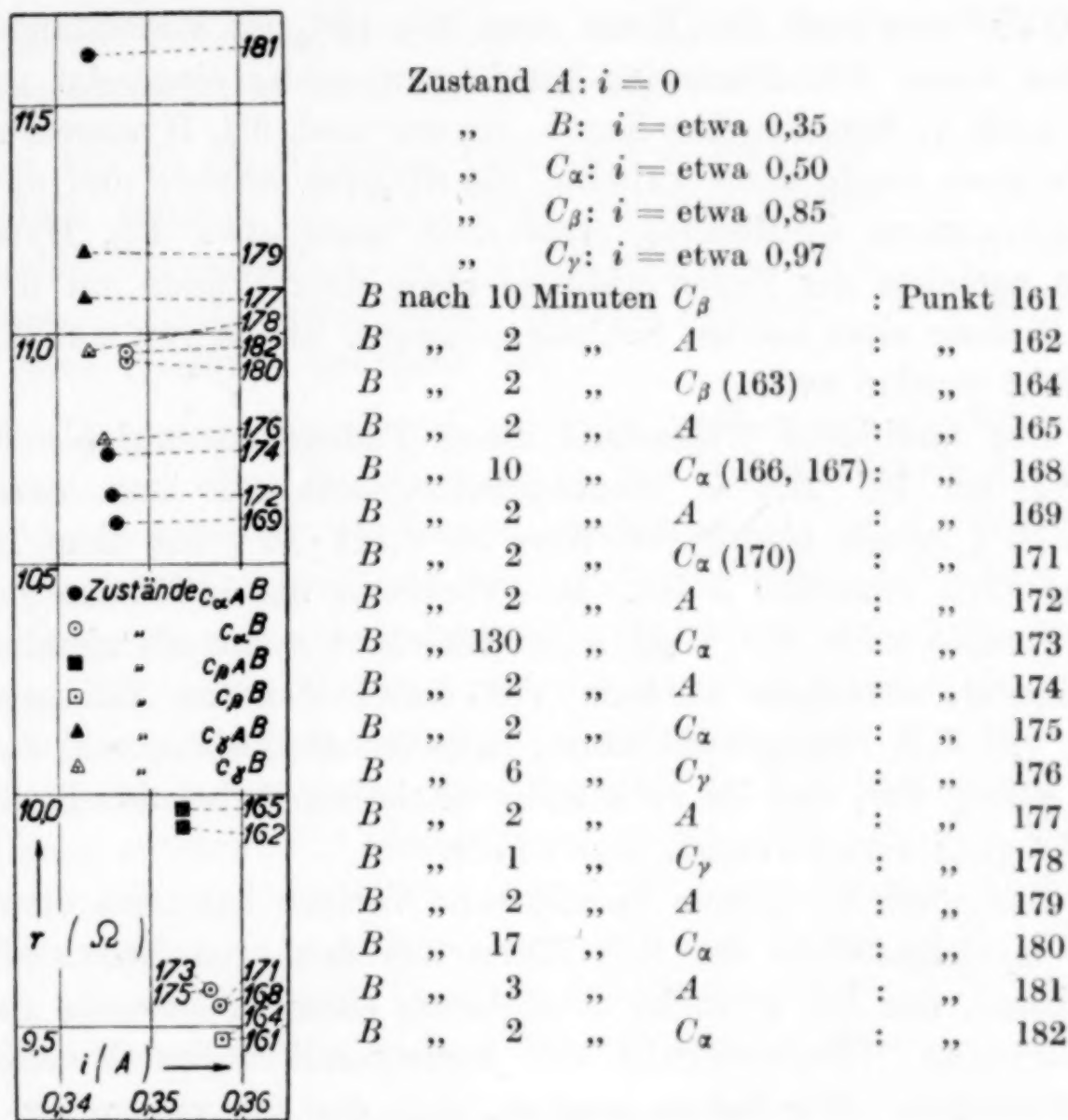


Fig. 9. Lampe Cl 7088. *A-B-C*-Versuche mit verschiedenen Zuständen *C*

Temperatur einen bestimmten Wert. Nichtsdestoweniger ist dieser Zustand noch nicht eindeutig charakterisiert: der Faden wird sich später seiner Vorgeschichte „erinnern“!

Auch sieht man, wie diesen Messungen ein durch das Glühen im Zustande C_γ (mit 0,97 Ampere) hervorgerufenenes Anwachsen des Widerstandes überlagert ist, das der durch teilweises Denitrieren hervorgerufenen Verschiebung in der Fig. 2 entspricht.

Nachdem diese Hystereseversuche eigentlich schon abgeschlossen waren, wurde die MOERS'sche Arbeit veröffentlicht. Diese zeigte, wie schon erwähnt, daß das Nitrieren in meinen Versuchen niemals vollständig gewesen war. Es wurde daher auch noch eine voll-

ständige Nitrierung des den Hystereseeffekt zeigenden Fadens der Spule 7209 in Angriff genommen.

Die noch vorhandene Lampe Cl 7089, die gleichzeitig mit der in den Figg. 6—9 beschriebenen Lampe Cl 7088 während etwa 11 Stunden nitriert worden war, zeigte wieder ganz dieselbe Hysteresese, die man nach Fig. 6 auf etwa 10—12% im Widerstandswerte stellen kann. Die Nitrierung wurde nun wieder eingesetzt und ergab nach 47 Stunden eine Kurve, die nur noch 3% Hysteresese zeigte. Auf's neue wurde dann während 155 Stunden nitriert und die jetzt vorgenommene *i-v*-Messung ergab nur noch etwa 1% Hysteresese, auch nachdem der Faden während etwa einer Stunde mit dem für die Bildung einer breiten Schleife günstigen Strom von 0,45 Ampere geglüht worden war.

Der spezifische Widerstand dieses Fadens war auf $\rho = 0,136 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ bei 21,6° C zurückgefallen, während man nach der Tabelle 2 keinen niedrigeren Wert als $0,121 \cdot 10^{-4}$ für diese Temperatur hätte erwarten sollen. In Anbetracht der im Faden gelösten Oxydkruste kann der Wert $\rho = 0,136 \cdot 10^{-4}$ schon als ziemlich befriedigend betrachtet werden. Von einem weiteren Nitrieren, das sehr viel Zeit beansprucht hätte, habe ich abgesehen, weil es deutlich genug war, daß im vollständig nitrierten Faden der Hystereseeffekt ganz verschwunden sein würde.

Besonders der gerade beschriebene Versuch hat mich veranlaßt, den Hystereseeffekt der ZrN-Fäden mit dem von ZWIKKER¹⁾ gefundenen, nur bei schneller Ausführung einer *i-v*-Messung zu konstatierenden Hystereseeffekt des korrespondierenden Metalls²⁾ zu identifizieren. Wir haben gesehen, daß die aus reinem Zr durch Nitrieren in ZrN übergeführten Fäden den Effekt nicht zeigen, im allgemeinen auch nicht, wenn man die vom Ziehverfahren herührende Oxydkruste im Faden auflöst. Nur der Faden einer bestimmten Spule (7209) zeigte den Effekt, wenn man die Oxydkruste nicht entfernt hatte.

Ich möchte also behaupten, daß das reine ZrN keine Hysteresese zeigt. So lange die Nitrierung nicht vollständig ist, ist Zr im Faden

¹⁾ C. ZWIKKER, Physica 6 (1926), 361.

²⁾ ZWIKKER deutete diesen Effekt durch eine kleine Verzögerung im Übergang von β -Zr in α -Zr bei der Abkühlung. Und dieser Übergang vollzieht sich nicht in einem bestimmten Übergangspunkt, doch allmählich zwischen etwa 1100 und 1300° K. Vgl. auch R. VOGEL und W. TONN, Z. anorg. u. allg. Chem. 202 (1931), 292 und W. G. BURGERS, Z. anorg. u. allg. Chem. 205 (1932), 81.

anwesend. Dieses Zr zeigt seine Hysterese, die durch eine geeignete Verunreinigung sehr stark verzögert ist.

Die nach dem Aufwachsverfahren hergestellten Nitridfäden sind fast alle vor der Untersuchung bei hoher Temperatur im Vakuum geglüht worden. Es versteht sich daher, daß sie durch Dissoziation entstandenes, freies Metall enthielten, so daß die gegebene Erklärung des Hystereseeffektes auch hier zu genügen scheint.

Bei TiN ist die Hysterese bisher nur in praktisch verschwindendem Maße gefunde ($\leq 1\%$). Nach Analogie möchte ich vorläufig aber auch hier den Effekt dem Vorhandensein von geringen Spuren des freien Metalls zuschreiben, wiewohl SCHULZE¹⁾ bei reinem Ti noch keine Hysterese gefunden hat.

In Übereinstimmung mit meiner Auffassung glauben auch MEISSNER und seine Mitarbeiter²⁾ an die Verunreinigung der TiN-Fäden durch freies Ti. Sie fanden nämlich sowohl bei der Probe von FRIEDERICH und SITTIG wie bei der MOERS'schen TiN-Probe eine durch zwei Sprungpunkte gekennzeichnete Supraleitfähigkeit. Sie erklären: „Bei beiden Proben bildet das Nitrid offenbar keine durchgehende Phase, sondern muß von einer zweiten Phase umgeben sein, die anscheinend aus reinem Titan besteht, da ihr Sprungpunkt dem des Titans entspricht“. Dieser Sprungpunkt sollte bei etwa $1,25^\circ K$ liegen. Später fanden sie³⁾ aber etwa $1,79^\circ K$ und dieser Wert stimmt mit dem von DE HAAS und VAN ALPHEN⁴⁾ gefundenen (etwa $1,78^\circ K$) so gut überein, daß eine Deutung der Messungen an TiN bei ganz niedrigen Temperaturen noch nicht gut möglich scheint.

Gegen meine Erklärung des Hystereseeffektes der Nitride könnte man noch anführen, daß der bei den ZrN-Fäden gefundene Effekt sich bis viel tiefere Temperaturen (bis unter $900^\circ K$) erstreckt als der schnell vorübergehende Effekt bei Zr, der sich ganz bei Temperaturen über $1100^\circ K$ abspielt.

Auch möchte man die Natur der „geeigneten Verunreinigung“ kennenlernen. Hierüber kann ich nur sagen, daß der ZrN-Faden der Lampe Cl 6604 (vgl. Fig. 2) auch nach Aufnahme einer beträchtlichen Menge Wasserstoff keine Hysterese zeigte.

¹⁾ A. SCHULZE, Z. Metallkunde **23** (1931), 261.

²⁾ W. MEISSNER, H. FRANZ u. H. WESTERHOFF, Z. Physik **75** (1932), 521.

³⁾ W. MEISSNER, H. FRANZ u. H. WESTERHOFF, Ann. Phys. [5] **13** (1932), 555.

⁴⁾ W. J. DE HAAS u. P. M. VAN ALPHEN, Proc. Amsterdam **34** (1931), 70.

Es ist deutlich, daß diese ganze Sache noch weiterer Erläuterung bedarf. So lassen sich gewiß noch viele Versuche ausdenken, die für das Verständnis der Hysterese wichtig sind. Man sollte z. B. in nicht vollständig nitrierten Fäden noch nach dem schnell vorübergehenden Hystereseeffekt des Zr suchen. Man könnte auch versuchen, die nach dem Aufwachsverfahren hergestellten, Hysterese zeigenden Fäden weiter zu nitrieren usw.

Zusammenfassung

In § 2 wird das Nitrierungsverfahren (Glühen des reinen Metalls in Stickstoff) für die Herstellung der Nitridfäden beschrieben. Es zeigte sich die leichte Zersetzlichkeit des ZrN bei hohen Temperaturen und es ergab sich eine genaue Prüfung der Formel ZrN aus der Bestimmung der von einem fast vollständig nitrierten Zr-Faden aufgenommenen Stickstoffmenge. In den bezüglichen Versuchen wurde der Fadenzustand immer nach dem elektrischen Widerstand beurteilt.

In § 4 ist eine Übersicht gegeben über die Widerstandsmessungen an verschiedenen TiN- und ZrN-Proben, die teils nach dem Aufwachsverfahren, teils nach dem Nitrierungsverfahren hergestellt waren. Als zur Zeit beste Werte für den spezifischen Widerstand bei 0° C und den Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes ergaben sich

$\rho_0' (90; 298) = 0,1152 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ und $\alpha (90; 298) = 0,00489/\text{Grad}$ für TiN (nach dem Aufwachsverfahren hergestellt) und

$\rho_0 = 0,1107 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ und $\alpha (87,8; 273,1) = 0,00409/\text{Grad}$ für ZrN (nach dem Nitrierungsverfahren hergestellt).

Eine von Dr. H. G. BUNGENBERG DE JONG im hiesigen Laboratorium entdeckte Hysterese im elektrischen Widerstande von nach dem Aufwachsverfahren hergestellten ZrN-Fäden wird in § 5 beschrieben. Diese Hysterese wurde vom Verfasser auch bei in gleicher Weise hergestellten TiN-Fäden und bei einigen nach dem Nitrierungsverfahren hergestellten ZrN-Fäden gefunden. Meine Versuche machen es wahrscheinlich, daß die Hysterese einer Spur des im Nitrid gelösten freien Metalls zugeschrieben werden muß, unter der Bedingung, daß noch eine andere Verunreinigung in dem Nitrid anwesend ist. Das merkwürdige dieser Hysterese ist der sehr stabile Charakter, wodurch sie sich prinzipiell von der in kurzer Zeit ver-

schwindenden Hysterese des freien Zirkons so sehr unterscheidet, daß ich sie als einen neuen Effekt bezeichnen möchte.

Man kann dem Widerstand bei einer bestimmten, in einem gewissen Bereich gelegenen Temperatur innerhalb Grenzen, die sich bisweilen um 20% unterscheiden, gerade den Wert erteilen, den man will. Der erhaltene Widerstand zeigt sich stundenlang sehr stabil. Eine Sekunde Ausschalten oder Glühen auf etwas höherer Temperatur kann aber genügen, um den Widerstand bei der erstgewählten Temperatur bis 20% zu ändern. Und weiter, hat der Widerstand bei einer bestimmten Temperatur einen bestimmten Wert, so ist der Zustand des Fadens noch nicht eindeutig bestimmt; bei weiteren Versuchen wird er sich seiner Vorgeschichte „erinnern“.

Eindhoven (Holland), *Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken*, 28. August 1932.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. September 1932.

Über die Trennung von Hafnium und Zirkonium

1. Mitteilung

VON WILHELM PRANDTL

Hafnium von Zirkonium abzutrennen ist vergleichbar der Aufgabe, Erbium von Yttrium zu scheiden. In beiden Fällen handelt es sich um die Trennung zweier Elemente, die bei gleicher Wertigkeit fast den gleichen Ionenradius und infolgedessen sehr ähnliche chemische Eigenschaften besitzen. Bei der von mir durchgeführten Trennung von Erbium und Yttrium erwies sich als wirksamstes Verfahren die fraktionierte Fällung mit Ferrocyanyon, die schließlich zur Reindarstellung von Yttriumoxyd einerseits¹⁾ und von Erbiumoxyd andererseits²⁾ führte. Es lag nahe, dieses erprobte Verfahren auf die Hafnium-Zirkoniumtrennung anzuwenden.

Allerdings ist dabei zu berücksichtigen, daß Yttrium und Erbium ziemlich starke Basen bilden, deren Salze wenig zur Hydrolyse und Komplexbildung neigen, während die Oxyde von Zirkonium und Hafnium sehr schwach basisch sind; ihre Salze werden in wäßriger Lösung sehr stark hydrolysiert und sind mehr oder weniger komplex. Zirkonium- und Hafniumsalzlösungen verändern sich deshalb beim Aufbewahren leicht, besonders beim Erwärmen, trüben sich und lassen oft Niederschläge fallen, die nur schwer wieder in Lösung zu bringen sind. Drängt man aber die Hydrolyse zurück, indem man die Oxyde in hochkomplexe Verbindungen überführt, so zeigen sie abnorme Reaktionen und sind zuweilen nur umständlich wieder aus diesen Lösungen zu gewinnen. Zirkonium neigt etwas stärker zur Hydrolyse und Komplexbildung als Hafnium, es ist etwas schwächer basisch als dieses. Abgesehen davon, daß der Unterschied in der Basizität der beiden Oxyde vermutlich nur klein ist, erscheint es von vornherein nicht aussichtsreich, die beiden Elemente auf basischem Wege zu trennen. Denn bei einer derartigen Arbeitsweise würden zwei Bestrebungen einander entgegenwirken: einerseits soll bei fraktionierter basischer Fällung die schwächere Base (Zr) zuerst gefällt werden, andererseits

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. **143** (1925), 277.

²⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. **198** (1931), 157.

neigt aber ebendieselbe stärker zur Komplexbildung und hat infolgedessen ein größeres Bestreben in einem gelösten Komplex zu bleiben als die stärkere (Hf).

Die bisher erfolgreichsten Methoden zur Trennung von Hafnium und Zirkonium beruhen alle auf fraktionierter Krystallisation oder Fällung aus stark komplexer Lösung, sei es nun, daß die Oxychloride $(\text{Zr, Hf})\text{OCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ aus höchstkonzentrierter Salzsäure, oder Doppelfluoride aus Flußsäure krystallisiert, oder die Phosphate aus einer Lösung in konzentrierter Schwefelsäure fraktioniert gefällt werden. Auch die von mir vorgeschlagene Trennung mit Ferrocyanon ist eine fraktionierte Fällung, die auf der geringeren Löslichkeit des Hafniumferrocyanids oder auf der leichteren Zerlegbarkeit der in Lösung vorhandenen Hafniumkomplexe durch Ferrocyanon beruht.

Die Kristallisation aus höchstkonzentrierter Salzsäure ist wegen der Flüchtigkeit des Chlorwasserstoffs besonders bei größeren Mengen von Oxychlorid sehr lästig und macht die Verwendung zerbrechlicher Glaskolben notwendig; zudem muß der verdunstete Chlorwasserstoff zeitweise wieder ersetzt werden, wenn die Trennung gleich erfolgreich bleiben soll. Beim Arbeiten mit Flußsäure benötigt man undurchsichtige Metallgefäße, entweder solche aus teurerem Edelmetall, in denen nur kleine Mengen verarbeitet werden können, oder solche aus Blei, die nur schwer reinzuhalten sind, ganz abgesehen davon, daß das Arbeiten mit größeren Mengen Flußsäure nicht angenehm ist. Die Verwendung großer Mengen konzentrierter Schwefelsäure als Lösungsmittel für Zirkonium-Hafniumphosphat ist im wissenschaftlichen Laboratorium gefährlich und zudem nicht billig.

Die von den seltenen Erden übernommene Ferrocyanidtrennung¹⁾ ermöglicht es, Hafnium und Zirkonium in schwach mineralsauren Lösungen voneinander zu trennen unter Verwendung der im Laboratorium üblichen Glas- und Porzellangefäße oder bei — größeren Mengen — von Holzbottichen, und zugleich ist dieses Trennungsverfahren wirkungsvoller als die bisher bekannten. Freilich galt es zunächst Schwierigkeiten zu überwinden, die einerseits durch die chemische Natur des Hafniums und Zirkoniums, andererseits durch die Beschaffenheit der Ferrocyanidniederschläge bedingt sind. Wenn es auch bei den sehr verwickelten chemischen Verhältnissen noch eingehender quantitativer Versuche bedarf, bis alle Einzelheiten völlig geklärt und die günstigsten Arbeitsbedingungen gefunden sind, so ist mein Trennungsverfahren doch schon so weit entwickelt, daß

¹⁾ D. R. P. Nr. 546215, Kl. 12 m vom 7. VI. 1931.

es praktisch mit gutem Erfolge zur Herstellung von Hafniumpräparaten dienen kann. Es sei deshalb schon jetzt über die bisher gesammelten Erfahrungen berichtet; denn es wird noch längere Zeit dauern, bis die in Angriff genommenen messenden Versuche zum Abschluß gelangt sind.

I. Herstellung des Ausgangsmaterials

Da sehr viele Metalle, vor allem das in Zirkonmineralien immer vorhandene Eisen, mit Ferrocyanion schwer- bis sehr schwerlösliche Niederschläge geben, also, wenn anwesend, vor oder zusammen mit Hafnium- und Zirkoniumferrocyanid gefällt werden, so ist es zweckmäßig, Zirkonium und Hafnium zuerst von Fremdmetallen zu befreien. Dies geschieht nach meinen Erfahrungen am besten in der altbekannten Weise, daß man beide zusammen zunächst als Oxychlorid auskristallisieren läßt. Die beim Aufschluß des Minerals (Zirkon, Alvit, Cyrtolith) in bekannter Weise erhaltene saure Lösung der Basen wird zuerst mit Schwefelwasserstoff behandelt (zur Entfernung von Blei, Arsen, Zinn, Germanium usw.), dann oxydiert und mit Ammoniak gefällt. Der ausgewaschene Niederschlag der Hydroxyde wird in Salzsäure gelöst und die Lösung zur Kristallisation eingedampft. Das Oxychlorid wird abgesaugt und mit einem kalten Gemisch gleicher Raumteile von konzentrierter Salzsäure und vergälltem Alkohol gewaschen. Das Filtrat wird eingengt und daraus etwa noch eine zweite Kristallisation von Oxychlorid gewonnen. Das so dargestellte Oxychlorid wird in Wasser gelöst: Erhält man eine klare, farblose Lösung, so ist das Präparat rein und kann der Ferrocyanidtrennung unterworfen werden. Häufig erhält man eine trübe Lösung, die sich nicht filtrieren läßt; man kann sie nur durch Absitzenlassen oder durch Zentrifugieren klären. Die vom Schlamm abgetrennte Lösung wird dann nochmals zur Kristallisation eingedampft.

II. Die Ferrocyanidfällung

Wie schon eingangs betont, neigen die Zirkonium-Hafniumlösungen zur Hydrolyse und zur Bildung schwerlöslicher „basischer“ Niederschläge und zwar Zirkonium etwas stärker als Hafnium. Bei der Fällung mit Ferrocyanion muß verhindert werden, daß mit dem Ferrocyanidniederschlag ein derartiger basischer Niederschlag mitfällt, weil sonst die Trennung keinen oder nur einen geringen Erfolg hat; denn im Ferrocyanidniederschlag wird Hafnium, im „basischen“ Niederschlag aber Zirkonium angereichert. Das Auftreten basischer

Niederschläge wird verhindert, wenn die Lösung genügend beständige Komplexe enthält. In Sulfatlösung sind Zirkonium und Hafnium stärker komplex gebunden als in Chlorid- oder in Nitratlösung. Hohe Konzentration an freier Schwefelsäure ist aber unerwünscht und auch mit Rücksicht auf die Empfindlichkeit des Ferrocyaniums nicht anwendbar. Es hat sich nun gezeigt, daß schwach schwefelsaure Zirkoniumlösungen bei Gegenwart genügender Mengen von Ammoniumsulfat so beständig sind, daß sie stunden- und tagelang erwärmt werden können, ohne sich zu trüben. Schwefelsaure Zirkoniumlösungen werden bekanntlich durch Oxalation nicht gefällt. Mit Oxalsäure bilden Zirkonium und Hafnium lösliche Komplexe, welche noch beständiger sind als die Sulfatkomplexe. Zirkoniumlösungen, die viel Oxalsäure oder Ammoniumoxalat enthalten, werden durch Ferrocyanium nicht oder nur sehr langsam und unvollständig gefällt. Durch einen passenden Zusatz von Oxalation zur Zirkoniumsulfatlösung kann man infolgedessen die Ferrocyanidfällung verlangsamen und auswählender gestalten. Ehe nicht die in Angriff genommenen quantitativen Versuche über die Beeinflussung der Ferrocyanidfällung durch Oxalation beendet sind, können exakte Angaben über die für die Trennung günstigsten Verhältnisse noch nicht gemacht werden. Bisher wurde beobachtet, daß durch eine einzige Ferrocyanidfällung aus schwefelsaurer Lösung bei Gegenwart von Oxalsäure Zirkonium-Hafniumgemische in zwei Teile zerlegt werden können, die sich in der Dichte des Oxydes um bis zu 1,2 Einheiten, also in Hafniumgehalt bis zu 30% voneinander unterscheiden.

Aus diesen Beobachtungen und Überlegungen hat sich bis jetzt folgende Arbeitsweise entwickelt. Das (aus der Oxychloridlösung gewonnene) Zirkonium-Hafniumhydroxyd wird in der hinreichenden Menge verdünnter Schwefelsäure gelöst. Dabei ist zu beachten, daß die Lösung des Hydroxydes ziemlich langsam vor sich geht, so daß man erst nach mehrstündigem Stehen der Mischung bei Zimmertemperatur eine klare Lösung erhält. Zu dieser Lösung setzt man mindestens so viel Ammoniumsulfat hinzu, als das Gewicht des in der Lösung vorhandenen Zirkonium-Hafniumoxydes beträgt, und erwärmt sie dann in einer geräumigen Porzellanschale auf einem Gasofen einige Stunden lang, um zu sehen, ob sie stabil ist, d. h. klar bleibt. Für je 100 g in Lösung vorhandenes Oxyd setzt man während des Erwärmens etwa 200 ccm kalt gesättigte Oxalsäurelösung hinzu; dabei darf keine Fällung eintreten. Die noch warme klare Lösung wird dann der Ferrocyanidfällung unterworfen. Um die Ausfällung

von schwerlöslichem Kaliumzirkonylsulfat zu verhüten, verwende ich zur Fällung nicht Kalium-, sondern Natriumferrocyanid. Die besten Erfahrungen machte ich bisher, wenn ich langsam unter Umrühren eine Lösung von soviel käuflichem kristallisierten Natriumferrocyanid zusetzte, als dem Gewicht des in Lösung vorhandenen Zirkonium-Hafniumoxydes entsprach. Die Fällung tritt langsam ein; man läßt deshalb unter Umrühren bei Zimmertemperatur einige Stunden stehen. Erwärmen ist nicht zweckmäßig, weil es die Hydrolyse, also die Ausfällung von Zirkonium begünstigt, während im Ferrocyanidniederschlag Hafnium angereichert werden soll. Der entstehende reingelbe (bei Gegenwart von Eisen grüne bis blaue) Niederschlag ist anfangs kolloid und wird erst bei längerem Stehen feinpulverig. Zuweilen wurde auch ein ziemlich grobkristallinischer, sehr gut filtrierbarer Niederschlag erhalten, aber die Bedingungen, unter denen ein solcher Niederschlag mit Sicherheit entsteht, konnten bisher noch nicht ermittelt werden. Meist ist der Niederschlag so fein verteilt, daß er durch ein gewöhnliches Filter hindurchläuft. Er wurde deshalb durch Zentrifugieren von der Mutterlauge getrennt; man kann ihn aber auch auf einer Nutzsche mit einem doppelten Filter aus gewöhnlichem Filtrierpapier absaugen, wenn man folgendermaßen verfährt: Zunächst wird das Filter angefeuchtet und festgesaugt, so daß es überall sehr gut anliegt. Dann schüttelt man soviel von der trüben Flüssigkeit, als zum Bedecken des Filters notwendig ist, mit etwas Tierkohle und gießt diese Mischung aufs Filter. Man erhält dann alsbald ein vollkommen klares Filtrat und kann die übrige Flüssigkeit ohne Zusatz von Tierkohle nachgießen.

Der scharf abgesaugte, aber nicht gewaschene Niederschlag wird abgeklatscht und mit überschüssiger, ziemlich konzentrierter Natronlauge in der Wärme digeriert, das entstehende Hydroxyd abgesaugt und mit heißem Wasser ausgewaschen. Die Lösung des Hydroxydes in Schwefelsäure wird einer neuen Ferrocyanidfällung unterworfen, während man aus dem alkalischen Filtrat durch Eindampfen und Kristallisieren einen großen Teil des angewandten Natriumferrocyanids zurückgewinnt.

Durch die langsame Zersetzung des Ferrocyanions in sauren Lösungen werden die Hafnium-Zirkoniumlösungen allmählich wieder eisenhaltig. Man kann das Eisen durch vorsichtigen Zusatz von Natriumferrocyanid vor dem Hafnium als Berlinerblau ausfällen und durch Filtrieren entfernen. Anderenfalls muß man zur Entfernung von Eisen und anderen Verunreinigungen, die sich im Verlaufe der

Operationen etwa angesammelt haben, eine Oxychloridkristallisation einschieben. Dies ist immer dann zweckmäßig, wenn man dem Hafnium-Zirkoniumgemisch eine Probe zur Gehaltsbestimmung entnehmen will.

Das Fortschreiten der Trennung wird verfolgt, indem man der Hafnium-Zirkoniumlösung zeitweilig eine Probe entnimmt, daraus reines, hochgeglühtes Hafnium-Zirkoniumoxyd herstellt und dessen Dichte bestimmt. Wir verwenden zur Dichtebestimmung etwa je 6 g Oxyd in Toluol als Pyknometerflüssigkeit.

III. Das Aufschließen von geglühtem Zirkonium-Hafniumoxyd

Um geglühtes Zirkoniumoxyd wieder in Lösung zu bringen, wird seit BERZELIUS empfohlen, das feingepulverte Oxyd mit konzentrierter Schwefelsäure abzurauchen, die überschüssige Säure bei etwa 400° zu verdampfen und den Rückstand von neutralem Sulfat in eiskaltem Wasser zu lösen. Es ist schwierig, auf diese Weise eine vollkommen klare, stabile Zirkoniumsulfatlösung zu erhalten; denn einerseits wird die Löslichkeit des neutralen Sulfates bzw. seiner Hydrate durch überschüssige Schwefelsäure mehr oder weniger stark verringert, andererseits erleidet das neutrale Sulfat besonders in verdünnter Lösung und in der Wärme Hydrolyse unter Bildung schwerlöslicher Zirkonylschwefelsäuren. Diese Verhältnisse werden ja sogar zur Ausfällung und Trennung des Zirkons besonders von Eisen ausgenutzt. Ich habe gefunden, daß es für meine Zwecke viel günstiger ist, das feingepulverte Oxyd mit überschüssigem Ammoniumsulfat einige Stunden lang unter zeitweisigem Ersatz des verbrauchten Ammoniumsulfates zu schmelzen. Das Verknistern und Verspritzen des Salzes kann man durch Zusatz von etwas konzentrierter Schwefelsäure verhindern. Wenn der Aufschluß vollständig war, erhält man einen Rückstand, der sich in heißem Wasser völlig und klar löst. Etwa Ungelöstes wird nochmals mit Ammoniumsulfat geschmolzen.

IV. Trennungsergebnisse

Von den zahlreichen Versuchen, die während der Ausarbeitung des Trennungsverfahrens bisher gemacht wurden, seien einige als Beispiele wiedergegeben, um den Wirkungswert der Ferrocyanidfällung zu zeigen. Die angegebenen HfO_2 -Gehalte haben nur angenäherten und relativen Wert; sie wurden aus den Oxyddichten errechnet unter der Voraussetzung, daß bei unserer Arbeitsweise

reines Zirkonoxyd eine Dichte von ungefähr 5,4, reines Hafniumoxyd eine solche von etwa 9,4 zeigt.

1. Aus der oxalsäurehaltigen schwefelsauren Lösung von 1 kg Zirkonoxyd aus einem Zirkonsand mit etwa 1% HfO_2 wurden durch eine Fällung mit 500 g Natriumferrocyanid (käuflich, technisch), 40 g $(\text{Zr, Hf})\text{O}_2$ mit etwa 20% HfO_2 (D. 6,2) erhalten, d. h. es wurden etwa 60% des vorhandenen Hafniums in einem kleinen Oxydgemisch angereichert.

2. 400 g $(\text{Zr, Hf})\text{O}_2$ mit etwa 25% HfO_2 (D. 6,4) wurden durch fraktionierte Ferrocyanidfällung aus schwefelsaurer, oxalsäurehaltiger Lösung in drei Anteile zerlegt: Die erste Fraktion lieferte ein Oxyd mit etwa 55% HfO_2 (D. 7,63), die zweite ein solches mit etwa 12% HfO_2 (D. 5,94) und in Lösung blieb ein Oxyd mit etwa 7,5% HfO_2 (D. 5,7). Aus der ersten Fraktion wurden bei einer zweiten Ferrocyanidfällung 42 g eines Oxydes mit etwa 75% HfO_2 (D. 8,5) gewonnen, die durch eine dritte Ferrocyanidfällung in 27 g eines Oxydes mit der D. 9,0 (etwa 90% HfO_2) und 15 g Oxyd von der D. 6,3 (etwa 25% HfO_2) zerlegt wurden.

3. 45 g eines Oxydes mit etwa 60% HfO_2 (D. 7,70) wurden durch eine Ferrocyanidfällung aus ammoniumsulfat- und oxalsäurehaltiger schwefelsaurer Lösung zerlegt in 25 g Oxyd mit etwa 70% HfO_2 (D. 8,22) und 20 g mit etwa 45% (D. 7,17).

4. Unter den gleichen Bedingungen wurden zerlegt:

10 g Oxyd von der D. 8,48 (77% HfO_2) in 6,5 g von der D. 8,83 (86%) und 3,5 g von der D. 7,74 (58% HfO_2).

16,5 g Oxyd von der D. 8,9 (etwa 88% HfO_2) in 11 g Oxyd von der D. 9,2 mit etwa 95% HfO_2 und 4,75 g von der D. 8,0 mit etwa 65% HfO_2 .

Die Darstellung von ganz reinem Hafniumoxyd durch Ferrocyanidfällung soll erst in Angriff genommen werden, wenn größere Mengen von hochprozentigem Oxyd angesammelt sind.

München, Chemisches Laboratorium der Bayerischen Akademie der Wissenschaften, Anorganische Abteilung, im September 1932.

Bei der Redaktion eingegangen am 8. September 1932.

